



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**A COORDENAÇÃO DOS JANUSENOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA DO
EFEITO DOS LIGANTES**

JOHNATAN MUCELINI

Florianópolis
Julho 2016

Johnatan Mucelini

**A COORDENAÇÃO DOS JANUSENOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA DO
EFEITO DOS LIGANTES**

Relatório apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial da disciplina
de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis
Julho 2016

Johnatan Mucelini

**A COORDENAÇÃO DOS JANUSENOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA DO
EFEITO DOS LIGANTES**

Prof. Dr Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do curso de Química-Bacharelado

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador

Prof. Bernardo de Souza
Banca examinadora

Robson da Silva Oliboni
Banca examinadora

Florianópolis
Julho 2016

Sumário

1	INTRODUÇÃO	6
2	REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1	Interação Cátion- π	8
2.2	Coordenação de Ag^+ com sistemas aromáticos	12
3	OBJETIVOS	15
3.1	Objetivo Geral	15
3.2	Objetivos Específicos	15
4	METODOLOGIA	16
4.1	Métodos Computacionais	16
4.2	Metodologia da Análises	17
4.2.1	<i>Otimização de Geometrias</i>	17
4.2.2	<i>Análise dos Momentos de Quadrupolo</i>	18
4.2.3	<i>Análise de Orbitais Naturais de Ligação</i>	18
4.2.4	<i>Análise de Decomposição de Energia</i>	19
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	Interações π -stacking	24
5.2	Análise Conformacional dos Complexos $[\text{Ag}(\text{januseno})]^+$	26
5.3	Análise das Interações Cátion- π	29
5.3.1	<i>Análise dos Orbitais Naturais de Ligação</i>	33
5.4.2	<i>Análise de Decomposição de Energia</i>	35
6	CONCLUSÕES	40
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
8	APÊNDICES	I

Resumo

Esse estudo computacional buscou investigar os efeitos dos substituintes dos anéis faciais e laterais do januseno na natureza e magnitude de sua interação cátion- π com o íon Ag^+ . A teoria do funcional da densidade (DFT) no nível de teoria BP86/D3BJ(def2-TZVP)/ZORA foi utilizada para estudar três modos de substituição do januseno, nos quais foram individualmente empregados seis substituintes, de natureza doadora e retiradora de elétrons, por efeito indutivo e mesomérico. Foram realizadas análises dos orbitais naturais de ligação (NBO), de decomposição de energia (EDA), bem como das cargas naturais e de parâmetros geométricos das estruturas de equilíbrio.

Foi observado que no sítio de coordenação mais estável, o íon Ag^+ situa-se entre os quatro carbonos β dos anéis faciais do januseno, formando uma coordenação com hapticidade entre η^2 e η^1 . Observou-se que a interação é composta por 50% de interações eletrostáticas, 5% por interações dispersivas, 15% de transferência de carga e 20% por polarizações e retro-doações. A presença dos substituintes afeta tanto a interação cátion- π , do januseno com o Ag^+ , quanto a interação π -stacking entre os anéis faciais do januseno, de modo que o efeito total gerado pelo substituinte é uma mistura dos dois. Observou-se que a coordenação é melhor estabilizada com a substituição de grupos doadores fracos e por efeito indutivo nos anéis faciais e com doadores fortes por efeito mesomérico nos anéis laterais.

Palavras-chaves: januseno, π -stacking, cátion- π , EDA, NBO .

1 Introdução

O januseno (**1**, Figura 1) é uma molécula composta por quatro anéis benzênicos conectados a uma base de carbonos alifáticos. A estrutura da base aproxima dois anéis benzênicos quase em paralelo a uma distância em torno de 3,4 Å,¹ esse são chamados anéis faciais (F). Os outros dois benzenos se projetam para fora da molécula e são chamados anéis laterais (L). O curioso nome januseno veio da ideia de duas faces em uma molécula, imaginando duas faces olhando em direções opostas. O nome foi sugerido Dr. Walter M. Macintyre, relacionando com a lenda de Janus, um deus de duas faces, da antiga religião romana.²

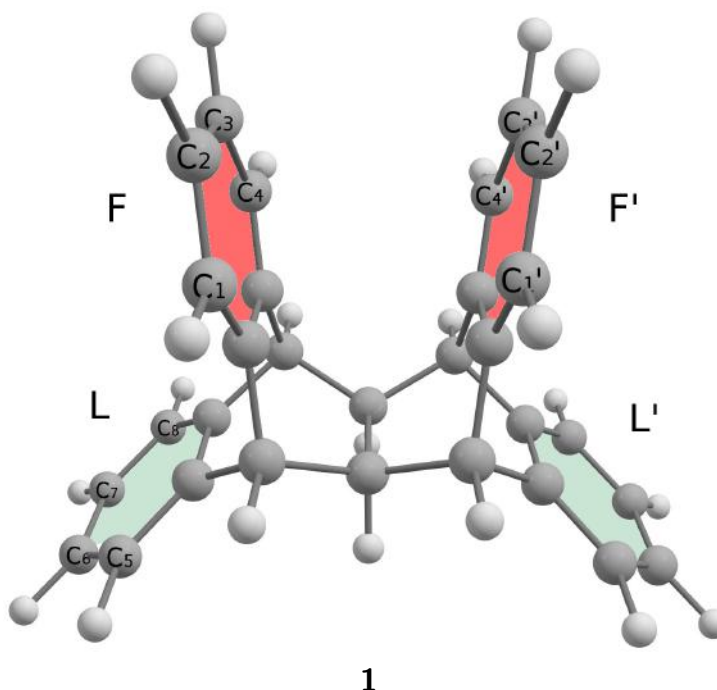


Figura 1: Januseno com numeração os carbonos de interesse nesses estudo, em vermelho os anéis faciais F e F', em azul os anéis laterais L e L'.

Essa estrutura foi primeiramente sintetizada por Cristol em 1967² através de uma reação de Diels-Alder entre antraceno e dibenzobarelano. Outras metodologias surgiram para essa reação, utilizando reagentes substituídos, o que possibilitou a obtenção de derivados substituídos do januseno.^{1,3} A química do januseno, assim como a de outros ciclofanos,⁴ é fortemente influenciada por interações interanulares.^{1,2,5,6} Nos janusenos são observadas, por métodos experimentais e computacionais, interações π -stacking fortes entre os anéis faciais, devido a proximidade e paralelismo existente entre os anéis faciais.^{2,5} O januseno foi estudado computacionalmente através do índice de aromaticidade NICS1_{zz},^{7,8} essa técnica indicou maior aromaticidade nos anéis faciais do que em qualquer parte da molécula.⁸

Observou-se por reações de substituição eletrofílica aromática, SEA, que o januseno apresenta preferência pela substituição eletrofílica nos carbonos β dos anéis faciais (C2 e C3, Figura 1) em relação aos carbonos dos anéis laterais e mesmo em relação à molécula de benzeno. A preferência dessas posições foi relacionada à estabilização do carbocátion formado como

intermediário pela face oposta, assim como à maior energia dos orbitais com composição dos carbonos β , devido a repulsão intereletrônica na região facial. Devido à reação de SEA iniciar-se como um ataque nucleofílico dos orbitais de alta energia, espera-se a presença desses orbitais sobre os átomos C2 e C3, que foi confirmada computacionalmente no nível de teoria B3LYP/6-31G(d).⁷ Em concordância com a ideia de estabilização dos intermediários formados em reações de SEA, experimentalmente é observado, através dos potenciais de redução, que o januseno com um anel facial substituído por um cátion tropílio apresenta maior estabilidade do que o januseno com um anel lateral substituído pelo cátion e maior estabilidade que o próprio íon tropílio,⁵ indicando a capacidade de estabilização de carga positiva nos anéis faciais em relação aos anéis laterais e a arenos comuns.⁵

Esse tipo de estrutura formada entre os anéis faciais, em formato de cavidade, é observada em outras moléculas semelhantes, como os estilbenos, helicenos e ciclofanos.⁹⁻¹² A habilidade do januseno em estabilizar cátions nos anéis faciais torna-os interessantes para estudar interações cátions- π ¹³ dentro da cavidade formada pelos anéis faciais. A interação cátion- π é formada entre um cátion e um sistema π , sendo classificada como não-covalente assim como a ligação de hidrogênio e interações π -stacking.^{13,14} Interações cátion- π são muito importantes dentro da química supramolecular, da biologia e da engenharia de materiais,¹⁴ desempenhando papel fundamental no reconhecimento molecular de sistemas "Host-Guest",¹⁵ na conformação de macromoléculas¹⁶ e na formação de sistemas periódicos.^{15,17} Complexos organometálicos formados por interações entre cátions metálicos e sistemas π são usados nas mais variadas áreas, alguns apresentam atividade catalítica, outros são comumente usados em tratamento de cânceres.¹⁸⁻²⁰

Apesar do interesse nas interações cátion- π , interações desse tipo nunca foram estudadas em moléculas de janusenos. Em um estudo com complexos de íons de prata com o estilbeno, uma estrutura π , e derivados substituídos de estilbenos, não foi observado grande preferência entre coordenações de hapticidade η^2 , η^1 e híbridos intermediários a η^2 e η^1 . Em trabalhos recentes sobre as interações entre diversos cátions metálicos e o [2.2.2]paraciclofano,²¹ uma estrutura π tipo cripta, foi observado grande importância da natureza dos orbitais π do [2.2.2]paraciclofano e dos orbitais dos íons metálicos utilizados, gerando interações específicas com cada íon, estas apresentaram contribuições orbitais estabilizantes.^{9,21}

Nesse estudo foi investigado computacionalmente os efeitos eletrônicos dos substituintes do januseno em sua coordenação com o íon Ag^+ . O conhecimento sobre o ligante januseno e de seus derivados pode ser estendido a moléculas estruturalmente semelhantes e permite modular propriedades desejadas na obtenção de complexos de interesse para as mais variadas funções.²²

2 Revisão da Literatura

2.1 Interação Cátion- π

De modo geral, as interações cátion- π são interações formadas entre um cátion, metálico ou orgânico, e um sistema π , e que pode ser uma molécula orgânica com ligações do tipo π entre carbonos, podendo ser cíclica, acíclica ou aromática.¹⁴ A interação cátion- π desempenha papel fundamental no reconhecimento molecular, em sistemas *Host-Guest*,¹⁵ na conformação de enzimas, proteínas, polipeptídeos e ácidos nucleicos.¹⁶ Também estão presentes na estabilização de alguns sistemas periódicos e poliméricos.^{15,17}

A primeira avaliação quantitativa dessa interação ocorreu em 1981 por Kebabian e colaboradores, que observaram, através do uso de câmara de reação com fonte de íons, uma preferência do íon K^+ em interagir com o benzeno em fase gasosa em relação a molécula de água em fase gasosa.²³ Várias técnicas experimentais foram e são usadas para estudar interações cátion- π , como espectroscopia infravermelha de predissociação, espectrometria de massa e espectroscopia nos comprimentos de onda ultravioleta próximo e no visível.^{14,24}

Posteriormente Hunter e Sanders criaram o modelo eletrostático para explicar alguns efeitos observados nas interações cátion- π , incluindo o efeito dos ligantes do sistema π e a natureza do cátion.^{23,24} O modelo eletrostático parte da consideração que a interação cátion- π é 100% proveniente de interações eletrostáticas, portanto estabilizações devido transferências de carga e polarizações como íon-dipolo induzido são desprezadas.²⁴ Dentro da componente eletrostática estão as interações íon-quadrupolo e normalmente em menor magnitude as interações íon-dipolo.¹⁴ Dessa maneira um mapa de energia potencial da superfície do sistema π e do cátion bastariam para prever a estabilização de todas as interações entre eles.¹⁴ Obviamente sabe-se que as componentes de polarização e de transferência de carga não podem ser desprezadas, porém o modelo eletrostático continua útil e explica grande parte das interações de grupos π aromáticos com cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e cátions orgânicos.¹⁴ Metais de transição apresentam interações semelhantes, porém são observadas maiores interações covalentes devido a presença de orbitais d dos metais.²⁵ Entretanto as interações cátion- π com íons de metais de transição com os orbitais d preenchidos podem facilmente ser tratadas como interações cátion- π .^{9,21}

Dentro das componentes da interação cátion- π , a mais estabilizante é normalmente a interação eletrostática íon-quadrupolo.^{23,24} O momento de quadrupolo é descrito matematicamente como um tensor, porém no estudo de interações cátion- π interessa apenas a componente do tensor na direção perpendicular ao plano das ligações π , chamada Q_{zz} , pois é a direção da nuvem π . Por exemplo, a molécula de benzeno (figura 2) com a origem localizada no centroide do anel e direção z perpendicular ao plano do anel, apresenta sobre a reta perpendicular ao plano do anel o potencial $V(z)$ dado pela equação 1, onde ϵ_0 é a permissividade

elétrica do vácuo.

$$V(z) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Q_{zz}}{|z|^3} \quad (1)$$

É facilmente visualizado que nas interações cátion- π eletrostáticas são mais estáveis com sistemas π que apresentem menores o valor de Q_{zz} . Q_{zz} é definida matematicamente pela equação 1, onde ρ é a densidade de carga.

$$Q_{zz} = 2 \iiint \rho z^2 dx dy dz - \iiint \rho (x^2 + y^2) dx dy dz \quad (2)$$

Observa-se que a primeira integral do lado direito da equação 1 não integra a densidade de carga do plano xy ($z=0$), apenas a densidade eletrônica dos orbitais na direção z, em especial os orbitais p_z dos carbonos, por isso seu valor é sempre negativo. A segunda integral da equação 2 integra os dipolos, aproximando as cargas dos átomos como pontuais e pode-se discretizar o problema como pontos de carga negativa sobre os átomos de carbono e de carga oposta nos hidrogênios. Nesse caso a segunda integral da equação 2 se resume à somas das cargas dos átomos multiplicadas pelo quadrado de suas distâncias até a origem. A soma tem resultado positivo quando os dipolos apontam para o centro do anel, como no benzeno, então o segundo termo da equação 2 gera uma contribuição negativa para Q_{zz} .

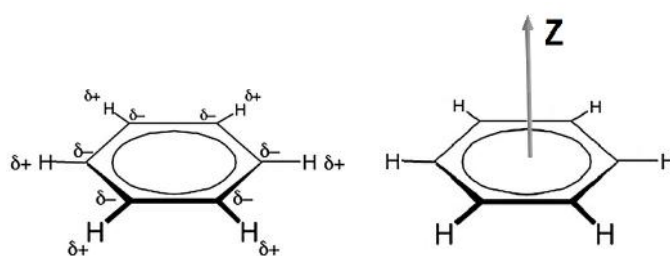


Figura 2: Esquema da para visualização dos termos da componente Q_{zz} do tensor momento de quadrupolo, onde $\delta+$ e $\delta-$ significa carga parcial negativa e positiva.

A componente não-eletrostática da interação íon-dipolo induzido se forma pela aproximação entre o cátion e o sistema π , normalmente correlacionada com a transferência de carga.^{14,26} Com a aproximação entre o cátion e o sistema π , a densidade eletrônica dos orbitais π se desloca de um lado do plano do sistema π para o outro, de modo a induzir densidade para o lado do cátion e diminuindo a densidade eletrônica do lado oposto. Tem-se um orbital π polarizado e a formação do dipolo induzido na molécula (Figura 3). Em compostos aromáticos, os orbitais π ficam mais polarizados, induzindo mais carga ao metal, devido maior deslocalização eletrônica.²⁶

Segundo Mahadevi et al.²⁷ os fatores que podem afetar a magnitude da interação cátion- π são: (a) o tamanho de sistema π , (b) os substituintes do sistema π , (c) a cooperatividade entre as ligações de hidrogênio e as interações π -stacking, (d) a solvatação e (e) a natureza do cátion.

O tamanho do sistema π causa efeito principalmente sobre as interações cátion- π na

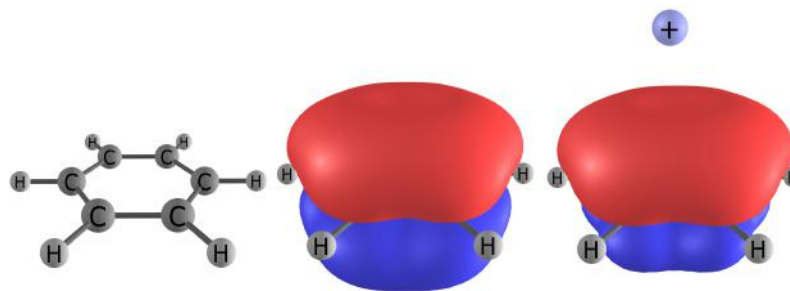


Figura 3: Esquema da polarização do orbital π do benzeno por cátions.

componente de íon dipolo induzido. Com um aumento do sistema π tem-se um aumento na deslocalização eletrônica e da polarizabilidade, dessa maneira mais densidade eletrônica pode ser induzida para perto do cátion.²⁶ Obviamente não é possível simplesmente aumentar o tamanho do sistema π sem prover outro efeito simultaneamente, como mudar os substituintes do sistema π .

O efeito do substituinte do sistema π afeta as interações cátion- π principalmente nas componentes eletrostáticas.^{24,28} Os carbonos do sistema π podem se ligar a substituintes retiradores de elétrons ou doadores de elétrons, formando carbonos com cargas parciais positivas ou negativas respectivamente.²⁶ No benzeno os dipolos que apontam na direção dos carbonos, por isso, ambas as integrais da equação 2 são negativas, a componente Q_{ZZ} do quadrupolo apresenta valor negativo, e a molécula forma interações cátion-quadrupolo estabilizantes.

No hexafluorobenzeno os dipolos das ligações entre carbono e flúor apontam na direção dos átomos de flúor, isso leva a segunda integral do lado direito da equação 2 a apresentar valores positivos. Nesse caso, a magnitude da segunda integral é maior que a magnitude da primeira integral, levando a componente Q_{ZZ} a apresentar valor positivo e a molécula a formar interações cátion-quadrupolo desestabilizantes.²⁸ Claramente observa-se pelas equações que a magnitude da interação íon quadrupolo depende da magnitude dos dipolos das ligações com os substituintes do sistema aromático, formando interações estabilizantes ou desestabilizante dependendo da direção do dipolo.¹⁴

A natureza do cátion é relevante na natureza da interação cátion- π .^{14,29} Basicamente tem-se dois tipos de cátions, os metálicos (Li^+ e Ag^+) e não metálicos ($N(CH_3)_4^+$ e NH_4^+).²⁹ Normalmente as interações cátions- π com cátions metálicos apresentam natureza com maior contribuição eletrostática,^{9,25} enquanto os cátions orgânicos formam interações com natureza em termos não eletrostática, normalmente devido efeitos de polarização do cátion. Também foi observado que cátions orgânicos interagem mais fracamente devido sua estrutura, normalmente mais volumosa que os cátions metálicos, afastando a carga do cátion do sistema π .¹⁴ Estudos realizados por Reddy et al.²⁹ sobre a natureza dos cátions na interação cátion- π revelou que as energia de interação entre Ag^+ e os sistemas π são semelhantes as energias de interação do Li^+ com os sistemas estudados, mas apresentaram maior variação dependendo do sistema π . Esse estudo também mostra as energias das interações de outros cátion orgânicos e metálicos com

sistemas π , indicando que quanto mais duros maior é a estabilização da interação cátion- π .

Efeitos de cooperatividade entre interações cátion- π e interações π -stacking também são observados.³⁰ Na cooperatividade, a energia de estabilização dos complexos que apresentam várias interações é maior que a soma das estabilizações das interações do complexo separadas, enquanto que na anti-cooperatividade tem-se o oposto.³⁰ Por exemplo, Vijay e colaboradores³⁰ estudaram complexos ternários do tipo M- π - π (no qual M é um cátion alcalino), observa-se nesses complexos duas interações, uma interação cátion- π (M- π) e uma interação π -stacking (π - π). Nos complexos ternários estudados por Vijay (figura 4) foi observado que, dependendo da conformação da interação cátion- π , as interações cátion- π e π -stacking nos complexos ternários são entre 2 e 5 kcal.mol⁻¹ mais estáveis que as interações individuais.³⁰ As conformações dos sistemas π interagentes sanduíche e paralelo deslocado são cooperativas com as interações cátion- π , enquanto a conformação formato T dos sistemas π interagentes da interação π -stacking é anti-cooperativa com a interação cátion π .³⁰ Nos complexos ternários (figura 4) com interação π -stacking na conformação de formato T um hidrogênio do anel II, com carga parcial positiva, compete com cátion da interação cátion- π , pela polarização dos elétrons do anel I, enquanto que nas conformações sanduíche e paralelo deslocado a interação π -stacking, estabilizam os efeitos de polarização do anel I provocados pela interação cátion- π através da polarização do anel II.³⁰

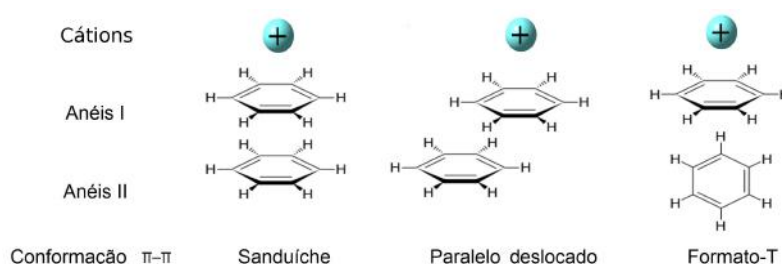
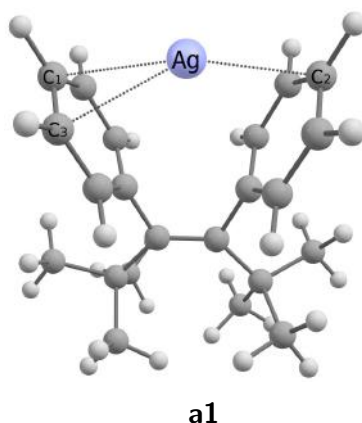


Figura 4: Conformações de complexos ternários estudados por Vijay e colaboradores.³⁰

Interações cátion- π em solução também são afetadas pelo solvente.²⁷ De modo geral, os solventes polares e os solventes que possam atuar como base de Lewis, solvatam e estabilizam melhor o cátion do que o complexo do cátion com o sistema π . Pode-se observar a magnitude da coordenação através da constante de associação K_{ass} , onde é evidenciado a relação de competição entre a solvatação e complexação.^{27,31} Resultados experimentais apresentam K_{ass} em solvente orgânico para complexos de Ag⁺ com o p(3-oxipentânil)calix[4]areno, uma sistema π tipo cavidade, igual a 10^{6,0}, o complexo análogo com o íon K⁺ apresenta K_{ass} igual 10^{5,5}, enquanto os complexos análogos com os cátions Na⁺ e Li⁺ apresentam K_{ass} menor que 1, indicando que complexos de prata são muito mais estáveis que complexos análogos de cátions alcalinos.³² Também foi observado que o complexo **a1** (Figura 5), de Ag⁺ com o estilbeno, apresenta K_{ass} igual a 10^{3,6}. Estruturalmente o estilbeno é um sistema π com formato de cavidade, parecido com o januseno, indicando que complexos de januseno com prata devem apresentar K_{ass} de magnitude semelhante.³³



O ligante é um derivado de estilbeno.¹²

Figura 5: Complexo **a1** de Ag^+ com o ligante (Z)2,2,5,5-tetrametil-3,4-difenil-3-exeno.³³

2.2 Coordenação de Ag^+ com sistemas aromáticos

A característica mais marcante de complexos de prata com olefinas aromáticas são as coordenações η^2 , η^1 e coordenações intermediárias, também conhecidas como coordenações híbridas^{12,15} que geometricamente são coordenações η^2 onde o íon de prata está deslocado na direção de uma coordenação η^1 . Apesar de complexos de íons de prata com olefinas aromáticas não apresentarem uma preferência entre as hapticidades η^1 , η^2 e híbrida, não são observados complexos com outras hapticidades, como por exemplo η^4 e η^6 .

A coordenação do januseno nunca foi estudada, entretanto, observa-se na literatura coordenações do íon Ag^+ com sistemas π de moléculas semelhantes ao januseno.^{33,34} Moléculas semelhantes ao januseno devem formar coordenações com íons Ag^+ e apresentar cavidades aromáticas. Entre as moléculas semelhantes estão, estilbenos, ciclofanos e helicenos.^{10,11,32-34} Outros compostos parecidos foram estudados por Munakata et al.¹⁵ Esses compostos apresentaram tendência a formar polímeros com fortes interações cátion- π com Ag^+ em coordenações η^2 e interações π -stacking intermoleculares.¹⁵ Alguns dos polímeros apresentam propriedades de semicondutores.¹⁵

Gano e colaboradores assim como Lindeman e colaboradores estudaram experimentalmente o complexo **a1**, onde o ligante é um estilbeno, assim como complexos de íons de prata com ligantes derivados substituídos de estilbenos.^{12,33} Foi observado que os anéis benzênicos não ficam perfeitamente eclipsados no estado de sólido cristalino,³³ resultado de uma coordenação do tipo $\eta^2:\eta^1$ com os anéis da cavidade aromática. Através da técnica de difração de raios-X, observou-se que entre os carbonos das coordenações do estilbeno **a1** e o átomo de prata na coordenação do tipo η^2 , as distâncias entre $\text{Ag}-\text{C1}$ e $\text{Ag}-\text{C3}$ são de 2,579 Å e 2,583 Å respectivamente, enquanto na coordenação do tipo η^1 a distância entre $\text{Ag}-\text{C2}$ é de 2,510 Å (Figura 5). Os complexos com ligantes derivados do estilbeno apresentaram coordenações η^2 ,

η^1 e híbridas, e não foram observadas correlações entre a substituição e a hapticidade.

Caramori e colaboradores⁹ estudaram os complexos formados entre o [2.2.2]paraciclofano (**a2**, figura 6) com os cátions Ag^+ e Sn^{+2} . Foram observados para esses complexos coordenações do tipo $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ com o cátion de Ag^+ 1.3 Å acima do centro de massa do ligante. As distâncias entre Ag^+ e os carbonos com que se coordena foram medidos por difração de raios-X e calculados no nível de teoria BP86-D3BJ, foram obtidas as distâncias 2,588 Å e 2,599 Å, respectivamente.^{9,34} Esse pequeno erro revela a qualidade do nível de teoria BP86-D3BJ, que é o mesmo utilizado neste trabalho e será apresentado na seção de Metodologia. Análises de decomposição de energia empregando o esquema EDA-NOCV indicam que a natureza da estabilização do complexo $[\text{Ag}([2.2.2]\text{paraciclofano})]^+$ é 55,8% orbital e 44,2% eletrostática,⁹ enquanto as interações orbitais de maior estabilização se devem a interação entre o orbital *HOMO-1*, do tipo π do [2.2.2]paraciclofano, com a combinação dos orbitais 5s e 4d do íon Ag^+ , que possui energia próxima e simetria adequada para a coordenação tipo $\eta^2:\eta^2:\eta^2$.

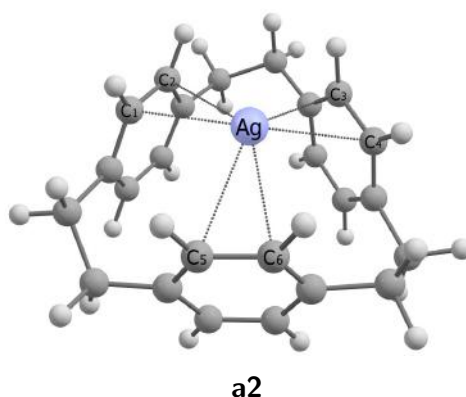


Figura 6: Complexo **a2** de Ag^+ com o ligante [2,2,2]paraciclofano.⁹

Makrlík e colaboradores estudaram os complexos de Ag^+ com o [6]heliceno e o [7]heliceno, complexos **a3** e **a4**,^{10,11} respectivamente (Figura 7), ambos os sistemas π apresentam uma cavidade aromática no sítio de coordenação.^{10,11} Foi novamente observada a preferência desse metal por formar coordenações η^2 , η^1 e intermediárias. No complexo com [6]heliceno a coordenação ocorre entre os carbonos C1, C2, C3 e C4 (Figura 7), as distâncias entre o átomo de prata e os carbonos da coordenação, medidas através de difração de raios-X, foram 2,50, 2,53, 2,43 e 2,56 Å, respectivamente.¹⁰ Na coordenação com o [7]heliceno observa-se a coordenação da íon de prata do tipo η^2 com um anel aromático, carbonos C1 e C2, e uma coordenação intermediária entre η^2 e η^1 com o outro anel aromático, carbonos C3, C4, (Figura 7). As distâncias entre o íon Ag^+ e os carbonos C1, C2, C3 e C4 respectivamente foram 2,48 Å, 2,49 Å, 2,44 Å e 2,86 Å.¹⁰

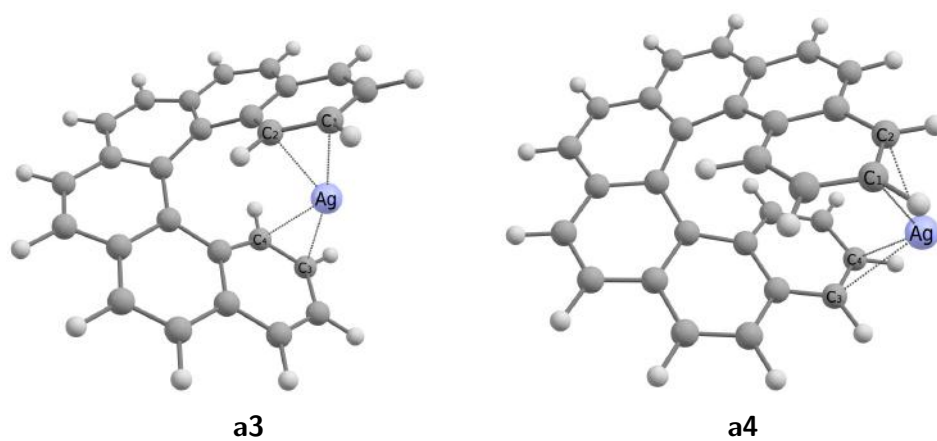


Figura 7: Complexos **a3**¹¹ e **a4**¹⁰ de Ag⁺ com os ligantes [6]heliceno e [7]heliceno, respectivamente.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo investigar a natureza das interações cátion- π presentes em complexos $[\text{Ag}(\text{januseno})]^+$ e como diferentes substituintes nos anéis faciais e laterais afetam essa interação. Um único tipo de substituinte será empregado por estrutura substituída. Os substituintes são F, Cl, CN, NH_2 , CH_3 e OCH_3 . As substituições foram empregadas de três maneiras: nos anéis faciais (substituição **F**, nos carbonos C1 até C4); nos anéis laterais (substituição **L**, nos carbonos C5 até C8); e nos anéis faciais e laterais simultaneamente (substituição **FL**, nos carbonos C1 até C8) (Figura 8).

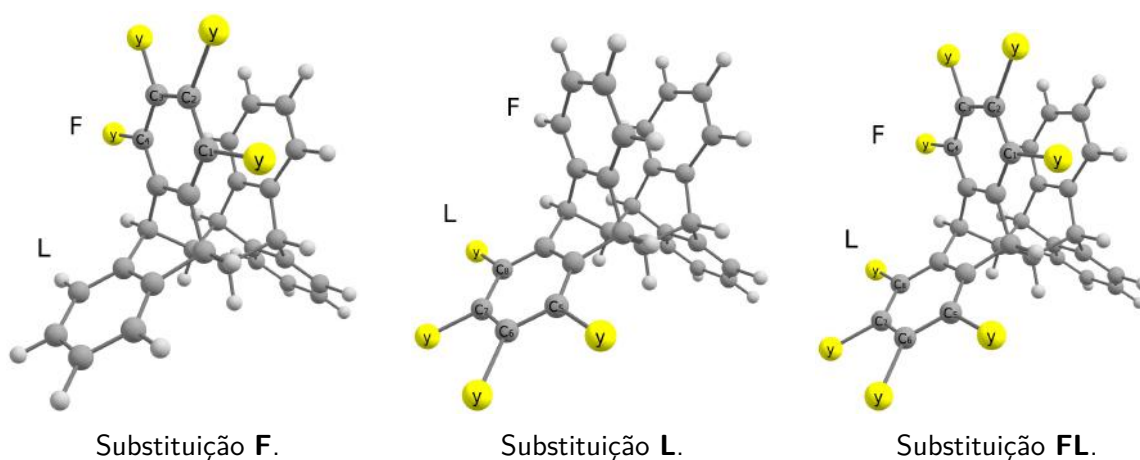


Figura 8: Representação das substituições empregadas nos janusenos, onde y representa os substituintes ($y = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$ e OCH_3). As imagens de todos os janusenos com a numeração empregada estão na Figuras 28 e 29, em anexo.

3.2 Objetivos Específicos

- Encontrar posições de mínimos globais de energia para as coordenações de todos os compostos estudados.
- Encontrar o tipo de interação e os orbitais presentes nas interações dos compostos.
- Analisar a variação da magnitude e das componentes da decomposição de energia para os compostos e relacioná-las com mudança nos orbitais interagentes.
- Avaliar as diferenças das interações π - π dos compostos substituídos, com e sem a presença de prata.
- Verificar a competição interação cátion- π versus interação π -stacking.

4 Metodologia

4.1 Métodos Computacionais

Em todos os cálculos desse trabalho foram feitos através da teoria do funcional da densidade (DFT).^{35,36} Foram empregando em todos os cálculos os funcionais de Becke, para a troca, e de Perdew para a correlação, ambos metodologia no nível teórico GGA.^{37,38} Também utilizou-se para a dispersão o funcional semi-empírico de Grimme com e sem damping Becke-Johnson, D3 e D3BJ respectivamente.^{39,40} Os funcionais de dispersão são correções nas interações de longa distância entre dois átomos, pela metodologia do funcional de Grimme são adicionados no hamiltoniano termos que dependem da distância internuclear de pares de átomos e de parâmetros empíricos otimizados para as interações desse átomos.

O Hamiltoniano fundamental para sistemas relativísticos de Dirac-Breit⁴¹ foi aproximado de duas maneiras, de acordo com a necessidade do cálculo e desempenho da correção. Nos cálculos de otimização da geometria, propriedades elétricas e análise de decomposição de energia utilizou-se a aproximação linear de ordem zero (ZORA) e para o restante dos cálculos aplicou-se os potenciais efetivos de caroço (ECP).⁴² A aproximação ZORA é feita via teoria de perturbação, onde é adicionado um termo de correção no hamiltoniano, corrigindo principalmente as estabilizações decorrentes de contrações nos orbitais e consequentemente a geometria e energia da molécula. A aproximação ECP é feita retirando parte dos elétrons do caroço e dos prótons e é adicionado um potencial fixo parametrizado para um sistema relativístico, corrigindo principalmente a contração dos orbitais.⁴¹

O nível de teoria escolhido para realizar esse estudo já foi reportado na literatura em estudos de complexos semelhantes, como os complexos de [2.2.2]paraciclofano com Ag^+ , e apresentou boa correlação teórico experimental. As estruturas dos complexos otimizadas no vácuo apresentaram 2,599 Å de distância entre o íon de prata e os carbonos coordenados ao íon, enquanto observa-se experimentalmente, no estado cristalino, para as mesmas distâncias o comprimentos de 2,588 Å. A diferença muito pequena, 0,011 Å, indica que o nível de teoria é adequado para o sistema.

Foram utilizadas dois tipos de função de base. A função de base TZ2P+ foi empregada nas análise de decomposição de energia, e a função de base def2-TZVP nos demais cálculos e análises.^{43,44} Ambas as funções de base apresentam valência triplo- ζ e caroço single- ζ . A função de base def2-TZVP utiliza gaussianas na descrição radial dos orbitais atômicos, enquanto a função de base TZ2P+ utiliza funções do tipo Slater na descrição radial dos orbitais atômicos. Ambas as funções de base apresentam funções de polarização, que são adicionadas à base para conferir mais flexibilidade na descrição angular da função de onda. Nos cálculos empregando a aproximação ZORA foram utilizadas as bases recontraídas análogas as descritas anteriormente.

4.2 Metodologia das Análises

4.2.1 Otimização de Geometrias

Devido a principal interação entre os fragmentos Ag^+ e januseno ser uma interação cation- π , pelo modelo eletrostático espera-se maior energia de coordenação quando o cátion se encontra na posição de menor energia potencial do januseno.²⁴ Entretanto, a interação entre os fragmentos do sistema é eletrodinâmica, onde o potencial eletrostático dos fragmentos isolados não é claramente decisivo. Portanto, é necessário encontrar os sítios de coordenação através de cálculos de otimizações de geometria, que garantam uma estrutura em um ponto de mínimo local de energia num sistema eletrodinâmico. Para a otimização das geometrias dos complexos, de maneira metodológica e reprodutível, partiu-se de estruturas onde os íons de prata se encontram em pontos de baixa energia potencial eletrostática dos janusenos, denominados pontos iniciais.

Analisando o potencial eletrostático do januseno não substituído (Figura 9), que apresenta em vermelho potencial negativo e em azul potencial positivo, distingui-se o potencial negativo em três regiões simetricamente distintas. São elas no centro da cavidade formada entre os anéis faciais, entre os anéis laterais e faciais e abaixo dos anéis faciais. Através das isosuperfícies de potencial eletrostático (Figura 9a-c), pode-se observar que os menores potenciais eletrostáticos se encontram no centro da cavidade, seguido da região entre os anéis faciais e laterais e posteriormente pela região abaixo dos anéis laterais. Fez-se um esquema de pontos iniciais em regiões de baixa energia potencial, que receberam nomes de letras gregas (Figura 10). Adicionou-se um íon de prata a cada um dos oito pontos iniciais para cada derivado de januseno para gerar oito estruturas a serem otimizadas. Nas posições iniciais χ , δ , ε , ϕ , γ e κ os íons estão posicionados 2 Å acima ou abaixo dos centroides dos anéis, enquanto nas posições α e β o íon de prata partiu do centroide dos anéis faciais e dos quatro carbonos C2, C2', C3 e C3', respectivamente.

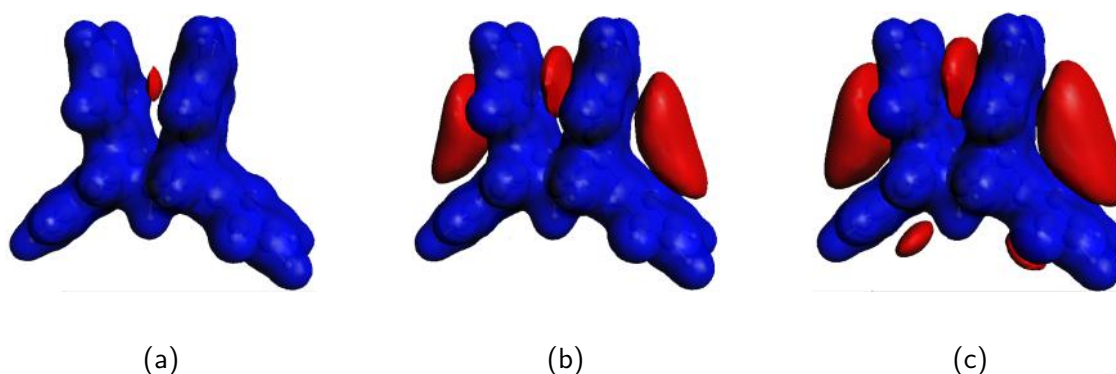


Figura 9: Isosuperfícies de potencial eletrostático calculada no programa ADFview.⁴⁵ Isosuperfícies de potencial igual a 0,063 u.a., 0,043 u.a., 0,035 u.a. expresso em (a), (b) e (c), respectivamente. Potenciais positivos e negativos em azul e vermelho, respectivamente.

As otimizações foram realizadas sem restrições no nível de teoria BP86/D3BJ(def2-TZVP)ZORA

utilizando o software ORCA (versão 3.0.2),⁴⁶ foram confirmadas como estruturas em mínimos energéticos pela ausência de autovalores imaginários na matriz hessiana.

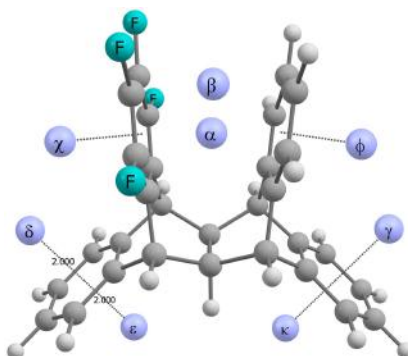


Figura 10: Posições iniciais para as otimizações, exemplificado no januseno 2.

4.2.2 Análise dos Momentos de Quadrupolo

Observa-se que janusenos substituídos apresentam anéis cuja substituição é análoga de uma molécula de benzeno com quatro substituições nos carbonos C1-C4, com o objetivo de analisar o anel isoladamente foram empregadas análises do momento de quadrupolo das moléculas de benzenos da Figura 11 no nível de teoria BP86/D3BJ(TZ2P+)/ZORA utilizando o software *Amsterdam Density Functional*(ADF)(versão 2016).⁴⁵ A magnitude do tensor momento de quadrupolo na direção perpendicular ao plano do anel, Q_{zz} , se relaciona com a magnitude interações π -stacking²⁴ e com interação cátion- π ,⁴⁷ ambas interações esperadas nas moléculas desse estudo.

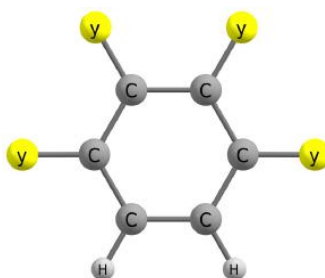


Figura 11: Anél benzênico com quatro substituições do estudo de momento de quadrupolo, onde $y = \text{H, F, Cl, CN, CH}_3, \text{OCH}_3 \text{ e NH}_2$. As figuras dessas moléculas, com sua numeração, estão na Figura 30, em anexo.

4.2.3 Análise de Orbitais Naturais de Ligação

Os NBOs são orbitais que descrevam a estrutura eletrônica das moléculas como estruturas de Lewis, porém, considerando a possibilidade de hipervalência, são classificados como orbitais de caroço, pares isolados, ligantes e de alta energia.⁴⁸ Esses orbitais são obtidos por uma série de transformações unitárias que parte da matriz de densidade reduzida de um elétron, e por

isso podem ser obtidos através de cálculos utilizando DFT e teoria dos orbitais moleculares.⁴⁹ Os orbitais de ligação são formados de modo a maximizar a ocupação i ($0 < i < 2$) entre pares de átomos, e por isso apenas alguns orbitais apresentam ocupação realmente relevante.^{48,49}

A análise de NBO utiliza teoria da perturbação nos orbitais naturais de ligação, encontrando a energia de estabilização de segunda ordem (EESO).⁴⁸ As EESO indicam quantitativamente interações do tipo doador-aceitador, de interações entre orbitais ocupados e orbitais vazios. Por exemplo, a interação de um orbital ocupado π do januseno com o orbital desocupado $5s$ da prata, e retro-doações como doação de elétrons de orbitais $4d$ da prata para orbitais π^* vazios do januseno.

Na análise de NBO de complexos onde os ligantes apresentam coordenação η com metais, o que é esperado para o januseno, seriam observados interações envolvendo orbitais π do januseno doando para orbital vazio do íon de prata, o que caracterizaria a coordenação do tipo η .⁴⁸ Essa técnica ainda possibilita inferir sobre a magnitude de cada componente da coordenação Ag- π , como doações e retro-doações, observado quantitativamente a composição dos orbitais NBOs interagentes, em função dos orbitais atômicos. Nesse trabalho foram feitas análises de NBO (versão 5.9), conforme implementado no software GAMESS(versão 2013).⁵⁰

4.2.4 Análise de Decomposição de Energia

A análise de decomposição de energia (EDA) decompõe a energia de ligação entre fragmentos interagentes que compõem uma macromolécula. A energia de ligação é a diferença da energia da macromolécula e a soma das energias dos fragmentos separados, com todas as moléculas em suas geometrias de estados fundamentais. Através das metodologias de decomposição de energia a energia de ligação pode ser decomposta em termos que são facilmente relacionados com as características químicas e natureza das interações dos fragmentos. Por exemplo, a energia de interação eletrostática, que descreve a estabilização da interação de cargas estáticas, e energia de dispersão que descreve a estabilização de interações a longa distância.⁵¹ Existem várias metodologias de decomposição de energia atualmente em uso, que decompõem as interações em diferentes componentes e de maneiras distintas, cada uma com suas utilidades e custos computacionais, por exemplo: Su-Li-EDA,⁷ GKS-EDA.⁵²

Nesse trabalho foi empregada uma metodologia de EDA que combina a metodologia do Estado de Transição Estendido (*Extended Transition State*)(ETS)⁵³ com a teoria dos Orbitais Naturais para Valência Química (*Natural Orbitals for Chemical Valence*)(NOCV),⁵⁴ ETS-NOCV,⁵⁵ calculado no nível de teoria BP86/D3BJ(TZ2P+)/ZORA utilizando o software ADF(versão 2016).⁴⁵ O EDA-ETS-NOCV ou simplesmente EDA-NOCV é uma metodologia baseada em DFT e foi escolhida porque descreve muito bem o rearranjo das cargas (deformação da densidade eletrônica) gerada na interação dos fragmentos e a energia correspondente a deformação.

As análises EDA foram feitas para os complexos mais estáveis de cada januseno substituído, que foram os complexos onde o íon de prata se coordena no sítio b exemplificados na Figura

12. Os fragmentos empregados foram o januseno genérico (JAN) e o íon prata (Ag^+). A metodologia do EDA-NOCV considera que os fragmentos inicialmente infinitamente separados, ao se aproximarem formam o complexo $[\text{Ag}(\text{JAN})]^+$, conforme mostra a Figura 12, e descreve o processo em quatro etapas. Para a explicação da metodologia o sobrescrito 0 em JAN^0 significa que a geometria do fragmento está no estado fundamental. A energia de dissociação do complexação, D_e , é intuitivamente descrita pela equação 3, e é decomposta segundo a metodologia EDA-NOCV nos termos das equações 5 e 6, onde ΔE_{int} é a energia de interação, ΔE_{prep} é a energia de preparação, ΔE_{elstat} é a energia de interação eletrostática, ΔE_{Pauli} é a energia de repulsão de Pauli e ΔE_{orb} é a energia de interação orbital.

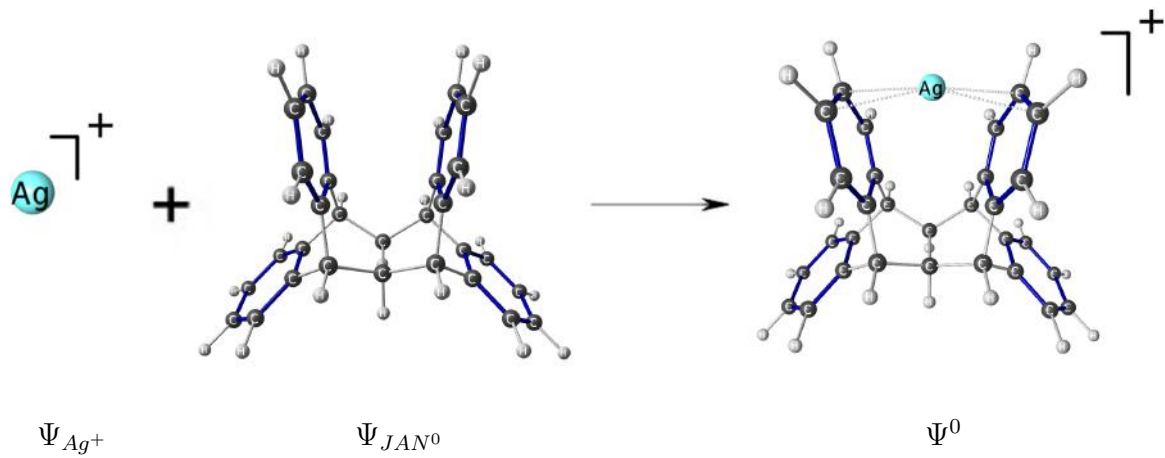


Figura 12: Esquema da decomposição dos fragmentos analisado pelo método ETS-NOCV

$$D_e = E_{[\text{AgJAN}]^+} - E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{JAN}^0} \quad (3)$$

$$-D_e = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep} \quad (4)$$

$$\Delta E_{int} = E_{[\text{AgJAN}]^+} - E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{JAN}} \quad (5)$$

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{prep} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} \quad (6)$$

Na etapa um, a geometria dos fragmentos, ainda infinitamente separados e em sua geometria de estado fundamental, é distorcida para a geometria que o fragmento apresentará na macromolécula, a diferença de energia dos estados finais e iniciais nesse processo é chamada de energia de preparação, ΔE_{prep} . No caso $b\text{-}[\text{Ag}^+ \text{JAN}]$ apenas o fragmento JAN^0 tem sua geometria distorcida, então:

$$\Delta E_{prep} = E_{\text{JAN}} - E_{\text{JAN}^0} \quad (7)$$

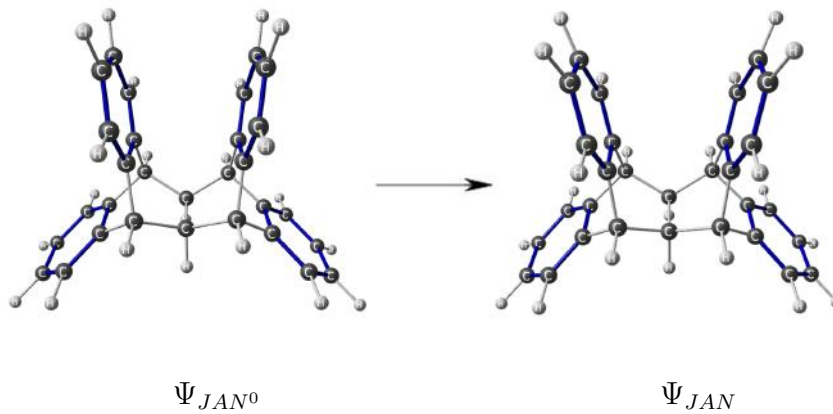


Figura 13: Distorção da geometria de equilíbrio para o geometria do fragmento na macromolécula, observe que a cavidade se altera levemente, se tornando mais aberta.

A energia de preparação representa a desestabilização gerada na estrutura de cada fragmento devido a formação da macromolécula. Dentro dessa componente normalmente são observadas tensão angular, aumento do impedimento estérico e no caso desse estudo enfraquecimento da interação intramolecular π -stacking facial.

Na etapa dois, as moléculas são aproximadas até a geometria final da macromolécula, mas suas densidades eletrônicas e funções de onda dos fragmentos não são relaxadas, conforme a Figura 14. Esse processo é equivalente a multiplicação das funções de onda dos fragmentos, $\Psi_{JAN}\Psi_{Ag^+}$, que é autovetor da soma do Hamiltoniano da macromolécula. A energia desse processo, ΔE^{*0} , é a diferença de $E_{\Psi_{JAN}\Psi_{Ag^+}}$ por E_{Ag^+} e E_{JAN} , que pode ser rescrito como

$$\Delta E^{*0} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{XC}^0 \quad (8)$$

onde ΔE_{XC}^0 é a diferença da energia de troca e correlação das densidades eletrônicas dos fragmentos juntos e separados que será usado na próxima etapa, enquanto ΔE_{elstat} corresponde as energia das interações eletrostáticas entre os fragmentos, ou seja, a atração das densidades eletrônicas dos fragmentos pelos núcleos dos outros e repulsões internucleares entre os fragmentos. O produto $\Psi_{JAN}\Psi_{Ag^+}$ não é normalizado e não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli pois não é antissimétrico em relação a troca de todos os índices dos elétrons. Desse modo o interessante dessa etapa não é ΔE^{*0} , mas sim ΔE_{elstat} e ΔE_{XC}^0 individualmente.

Nessa etapa três, o produto $\Psi_{JAN}\Psi_{Ag^+}$ é anti simetrizado e normalizado, onde a nova função de onda pode ser expressa por

$$\Psi_{[AgJAN]^+} = N\hat{A}\{\Psi_{JAN}\Psi_{Ag^+}\} \quad (9)$$

onde \hat{A} é o operador que aplica a ortogonalização de Löwdin e N é a constante de normalização. A anti-simetrização feita nessa etapa cria nódulos nos orbitais, gerando aumento na energia cinética dos elétrons das ligações formadas e deixando o termo ΔE_{Pauli}^* sempre

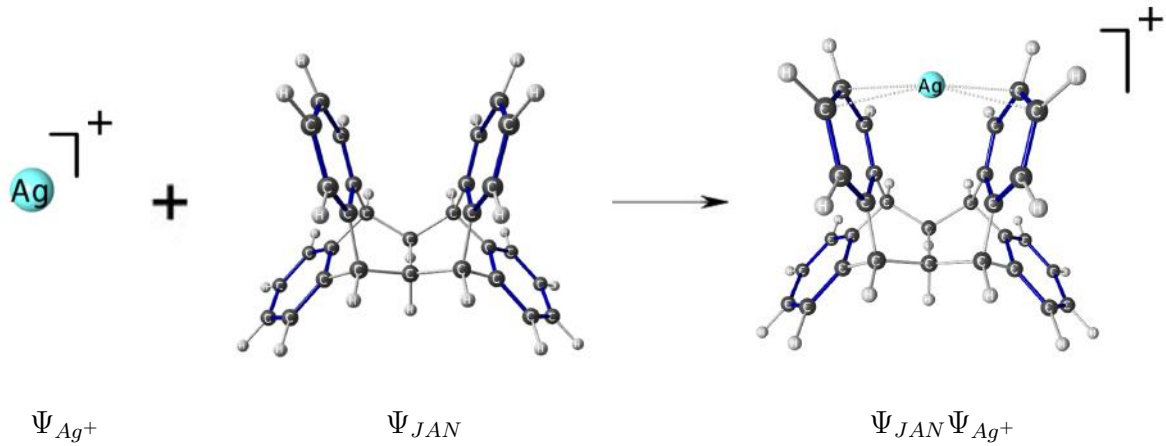


Figura 14: Aproximação dos fragmentos deformados, formando a geometria final da supermolécula, sem mudar sua função de onda dos fragmentos deformados.

positivo. A diferença da energia dos dois estados é dada por ΔE_{Pauli}^* e é somado com ΔE_{XC}^0 da etapa anterior resultando em ΔE_{Pauli} . ΔE_{Pauli} representa a energia das interações intereletrônicas entre os fragmentos, em relação a função de onda dos fragmentos isolados.

$$\Delta E_{Pauli} = \Delta E_{Pauli}^* + \Delta E_{XC}^0 \quad (10)$$

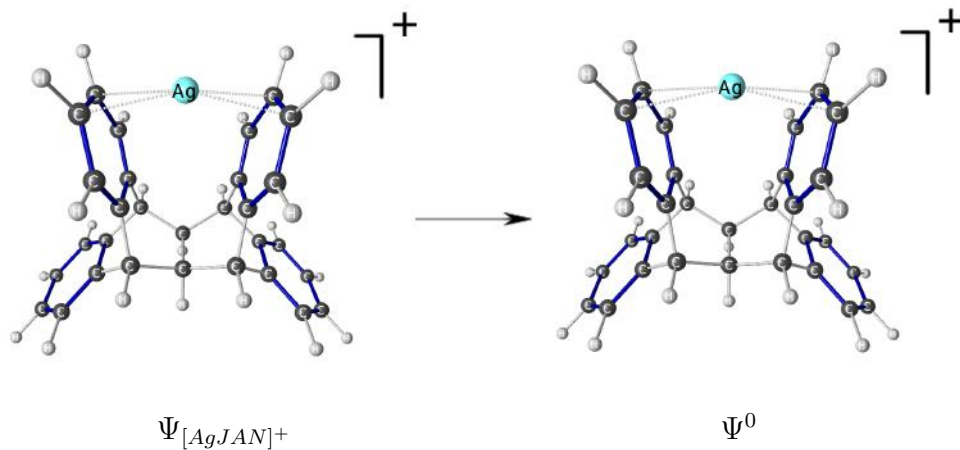


Figura 15: Anti-simetrização e normalização do produto das funções de onda dos fragmentos distorcidos na supermolécula.

Etapa 4 - Na ultima etapa é computado o termo de energia orbital, ΔE_{orb} , o entrelaçamento dos orbitais moleculares dos fragmentos, assim como polarizações e transferências de carga. A estrutura eletrônica da supermolécula, $\Psi_{[AgJAN]^+}^0$, é relaxada e a energia orbital é dada por

$$\Delta E_{orb} = E_{\Psi_{[AgJAN]^+}} - E_{\Psi_{[AgJAN]^+}^0} \quad (11)$$

Nesse momento todos os termos da decomposição da energia de interação ΔE_{int} já foram encontrados, mas a metodologia EDA-NOCV ainda decompõe ΔE_{orb} . Durante o relaxamento da estrutura eletrônica da macromolécula ocorre uma variação da ocupação dos orbitais e por consequência observa-se uma variação da densidade eletrônica. A variação ou deslocamento da densidade eletrônica corresponde a

$$\Delta \rho^{orb} = \rho - \rho^0 \quad (12)$$

onde ρ é a densidade eletrônica de $\Psi_{[AgJAN]^+}$ e ρ^0 é a densidade eletrônica de $\Psi_{[AgJAN]^+}^0$. $\Delta \rho^{orb}$ é expresso como a soma da deformação da densidade nos spin-orbital dos fragmentos ortogonalizados $\{ \lambda_i \}$,

$$\Delta \rho^{orb} = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \Delta P_{\mu\nu}^{orb*} \lambda_{\mu u} \lambda_{\nu u} \quad (13)$$

onde ΔP^{orb*} é a matriz de deformação de densidade. A diagonalização de ΔP^{orb*} gera a matriz de deformação de densidade na base dos NOCVs ψ_i , representada por ΔP^{orb} . $\Delta \rho^{orb}$ pode ser expresso como:

$$\Delta \rho^{orb} = \sum_i^N \Delta P_i^{orb} \psi_i^2 = \sum_i^N v_i \psi_i^2 \quad (14)$$

Observa-se que os valores v_i da diagonal principal de ΔP^{orb} são as carga envolvidas na transferência do NOCV ψ_i e que da peso e sinal a cada ψ_i^2 na formação de $\Delta \rho^{orb}$. Observa-se que a matriz ΔP^{orb} é sem traço, indicando que a quantidade de carga do sistema se mantêm, de modo que pra cada v_n existe um v_{-n} , tal que $v_n = -v_{-n}$ ($0 \leq n \leq N/2$). A movimentação das cargas é dado aos pares, e os canais de densidade eletrônica $\Delta \rho^n$ são expressos como

$$\Delta \rho^i = v_n(\psi_n^2 - \psi_{-n}^2) \quad (15)$$

Os valores negativo e positivo dos canais representam a posição inicial e final da carga $|v_i|$ (ou Δq^n), durante a interação dos fragmentos. A energia de cada NOCVs pode ser obtida através da metodologia do estado de transição estendido.^{53,55} É possível calcular a energia ΔE_{orb}^n dos canais $\Delta \rho^n$ somando as energias dos dois NOCVs que compõem o canal:

$$\Delta \rho^n = v_n(E(\psi_n) - E(\psi_{-n})) \quad (16)$$

A maior vantagem de usar NOCVs (ψ) em vez dos orbitais dos fragmentos ortogonalizados (λ) é poucos NOCVs fornecem a maior parte da energia de estabilização orbital.

5 Resultados e Discussão

5.1 Interações π -stacking

Os resultados das análises do momento de quadrupolo na direção perpendicular ao plano do anel, Q_{ZZ} , dos anéis benzênicos estudados (Figura 11), presentes na Tabela 1, indicam que os substituintes retiradores de elétrons Cl, F e CN, assim como os substituintes doadores de elétrons OCH_3 e CH_3 aumentam Q_{ZZ} dos anéis benzênicos em relação ao benzeno não substituído. O grupo NH_2 diminuiu o momento de quadrupolo conforme já era esperado, devido doação de elétrons no sistema π . A diminuição do momento de quadrupolo observada na substituição com o grupo CH_3 se deve a diminuição da magnitude dos dipolos na ligação com o substituintes, enquanto na substituição com OCH_3 o dipolo aponta na direção do oxigênio, assim como os dipolos dos substituintes retiradores de elétrons F, Cl e CN aponta na direção do substituinte, aumentando o valor de Q_{ZZ} .

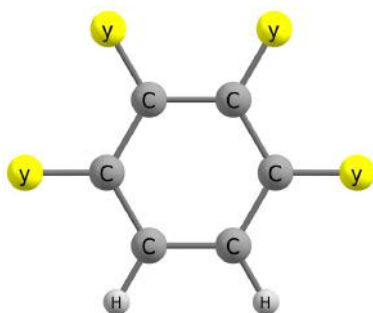


Figura 16: Anéis benzênicos do estudo de momento de quadrupolo. y denota o substituinte (H, F, Cl, CN, CH_3 , OCH_3 e NH_2).

Substituinte y	Molécula	Q_{zz}
NH_2	b7	-8,70
H	b1	-5,52
CH_3	b5	-4,20
OCH_3	b6	-1,78
Cl	b3	-1,31
F	b2	2,81
CN	b4	17,21

Tabela 1: Componente Q_{zz} do momento de quadrupolo dos anéis da Figura 30, em anexo.

Analizando as diferenças das distâncias entre os anéis faciais dos janusenos F–F' (Figura 17 e Tabela 2), observa-se que os todos os janusenos substituídos no anel facial (**2-7**) apresentam menor distância entre os anéis faciais que o januseno não substituído (**1**). Observa-se que os anéis faciais apresentam menor distância à medida que os substituintes apresentam maior magnitude de doação ou remoção de carga, entrando em concordância com o valor de Q_{zz} . Por exemplo, os janusenos **4** e **7**, substituídos com grupos CN e NH_2 respectivamente, apresentam menores distâncias entre os anéis faciais que os janusenos **2** e **6**, substituídos com grupos F e OCH_3 respectivamente, que são substituídos com grupos retirados e doadores de elétrons de menor intensidade. Essa observação está completamente em concordância com a interação π -stacking esperada entre os anéis faciais, onde se observa o efeito normal dos substituintes das posições (faciais), que é de sempre estabilizar a interação e aproximar os anéis.^{56,57}

Também é possível observar que nos janusenos substituídos nos anéis laterais (**8-13**) apresentam pouca variação nas distâncias F–F' em relação ao januseno não substituídos. Indicando que os substituintes na posição lateral quase não afetam a interação π -stacking. Com

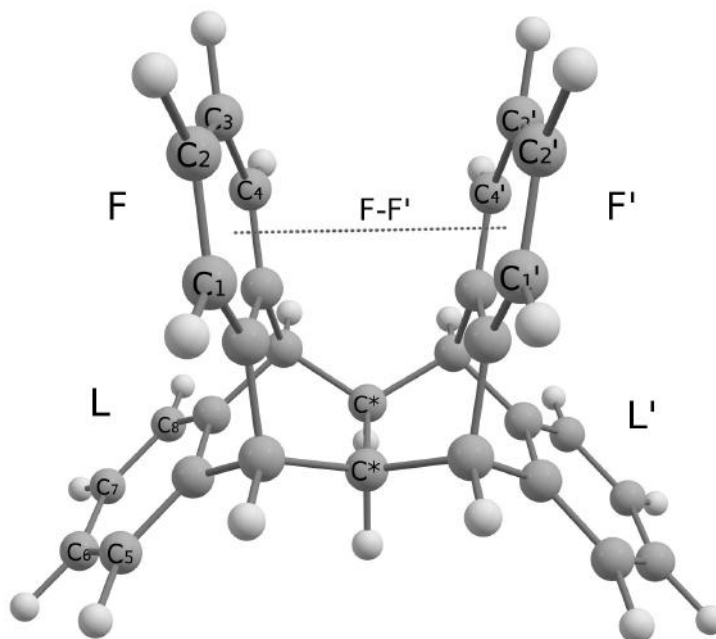


Figura 17: Exemplificação da distância interfacial, $F-F'$, e do carbonos quirais C^* da base.

Tabela 2: Valores da distância $F-F'$ para os janusenos estudados, em Å. y denota o substituinte.

y	Substituição F		Substituição L		Substituição FL	
	Complexo	$F-F'$	Complexo	$F-F'$	Complexo	$F-F'$
H	1	3.428	1	3.428	1	3.428
F	2	3.307	8	3.427	14	3.303
Cl	3	3.279	9	3.452	15	3.253
CN	4	3.254	10	3.430	16	3.270
CH ₃	5	3.306	11	3.432	17	3.306
OCH ₃	6	3.355	12	3.433	18	3.403
NH ₂	7	3.230	13	3.433	19	3.230

isso espera-se que as interação π -stacking dos janusenos substituídos lateralmente (**8-13**) sejam muito próximas em magnitude da interação π -stacking dos anéis faciais do januseno não substituído (**1**). Essa constatação valida a comparação a seguir.

Observa-se que as estrutura dos janusenos substituídos apresentam dois centros quirais (representados por C^* na Figura 17), tornando os derivados de janusenos **F** substituídos e os **L** substituídos diastereoisômeros. Essas duas estruturas apresentam substituições em regiões π diferentes, mas estruturas de ligações σ idênticas. Nas estruturas **F** substituídas os substituintes estão em um anel facial que interage com o outro anel facial não-substituído. Nas estruturas **L** substituídas ambos os anéis faciais são não-substituídos, e conforme vimos anteriormente deve ser muito parecida com a interação de **1**. A única diferença dos isômeros é que o isômero substituído na posição facial apresenta o efeito do substituinte na interação π -stacking, portanto, a diferença das energias dos isômeros é diferença de energia das interações π -stacking

faciais.^{58,59} As comparações de energias dos isômeros, ΔE_y^1 , estão presentes na Tabela 3 foram feitas de acordo com a Eq 17.

$$\Delta E_y^1 = E(\mathbf{F}) - E(\mathbf{L}) \quad (17)$$

onde y indica o substituinte dos isômeros substituídos facialmente e lateralmente, que tem sua energia representada por $E(\mathbf{F})$ e $E(\mathbf{L})$, respectivamente. ΔE_y^1 é a energia relativa entre os isômeros, e conforme a definição da equação 17 toma sinais negativos quando o isômero facialmente substituído apresenta menor energia que o isômero lateralmente substituído, o que deve acontecer sempre que o substituinte estabilize a interação π -stacking.

Tabela 3: Energia relativa ΔE^1 em kcal.mol⁻¹ e distância F–F' dos janusenos facialmente substituídos (**2-7**) com o substituinte y , em Å.

Substituintes (y)	ΔE_y^1	F–F'
NH ₂	-7.23	3.230
CN	-6.26	3.279
Cl	-5.35	3.254
CH ₃	-4.46	3.306
F	-2.59	3.307
OCH ₃	-1.21	3.355
1	0.00	3.428

Analisando a diferença das energias dos isômeros (Tabela 3) confirma-se o que era esperado, que os substituintes sempre estabilizam a interação π -stacking interfacial, pois todos os valores são negativos para ΔE^1 indicam que os isômeros com substituições faciais são sempre mais estáveis. Também é possível observar que a estabilização ΔE^1 gerada pelos substituintes na posição facial se correlaciona com a aproximação dos anéis faciais e com o senso químico da magnitude dos efeitos dos substituintes.

5.2 Análise Conformacional dos Complexos [Ag(januseno)]⁺

Como nunca foram estudadas interações cátion- π com o januseno não se conhecia nenhuma posição de coordenação preferencial em complexos de januseno com Ag⁺. Observando a coordenação do estilbeno¹² poderia-se supor que a coordenação mais estável seria no interior da cavidade. Entretanto, utilizou-se uma metodologia baseada no potencial eletrostático do januseno e otimizações de geometria para se determinar os sítios de coordenação que apresentam coordenações mais estáveis, conforme descrito na sessão 4.2.1 da Metodologia.

Para cada derivado de januseno foram encontrados seis mínimos locais de coordenação, que foram nomeados de sítio $a-f$, com exceção do januseno **1**. Nos complexos com o januseno não substituído os sítios c e e são simetricamente idênticos, assim como os sítio d e f . Os complexos são expressos com o nome abreviado do januseno e um prefixo indicando o nome

sítio de coordenação, por exemplo $b\text{-[Ag(3)]}^+$, que se refere ao complexo do januseno **3** com um íon de prata no sítio *b*.

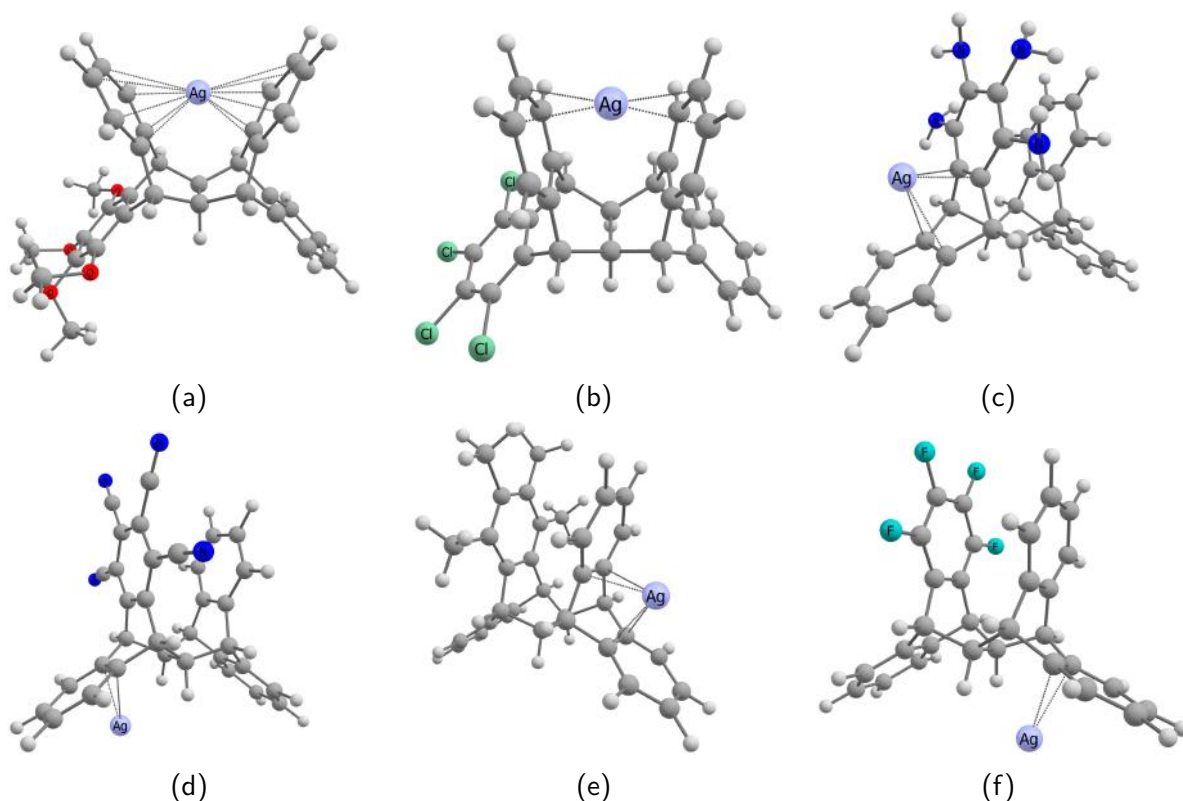


Figura 18: Exemplos de complexos nos sítios de coordenação (a)-(f) com os janusenos **12**, **9**, **7**, **4**, **5** e **2**, respectivamente.

Nos complexos com o cátion no sítio *a*, exemplificado pela Figura 18, o íon prata se encontra exatamente no centro da cavidade formada entre os anéis faciais, de modo que o Ag^+ forma uma coordenação com geometria do tipo $\eta^6 : \eta^6$ com os anéis faciais, onde é observado uma distância entre a prata e os centroides dos anéis de aproximadamente 2,4 Å. Esse sítio de coordenação não foi observado para todos os compostos, durante as otimizações os cátions muitas vezes migravam para o sítio de coordenação *b*. Estruturalmente, nas coordenações pelo sítio *a*, é observado uma deformação angular (Figura 19) muito intensa das ligações entre os anéis faciais e a base, denominado de ângulo α . No januseno **1** não coordenado a ligação com a base apresenta deformação de 1,7° na planaridade e no complexo com o cátion prata no sítio *a* essa deformação passa para 13,2°.

Nos complexos com o cátion no sítio *b* (Figura 18), o átomo de prata se encontra deslocado entre os quatro carbonos β dos anéis faciais, distante aproximadamente 2,3 Å de C2 e C2' e 2,5 Å de C3, C3', perdendo a simetria em relação januseno não coordenado, e formando uma coordenação com geometria intermediária entre $\eta^1 : \eta^1$ e $\eta^2 : \eta^2$. Nas ligações com a base apresenta a estrutura do complexo com o cátion de prata no sítio *b* apresenta deformação de 5,4° na planaridade, conforme Figura 19. Observa-se preferência da coordenação do íon prata com o januseno assim como dos complexos reportados na literatura^{12,33} pela coordenação

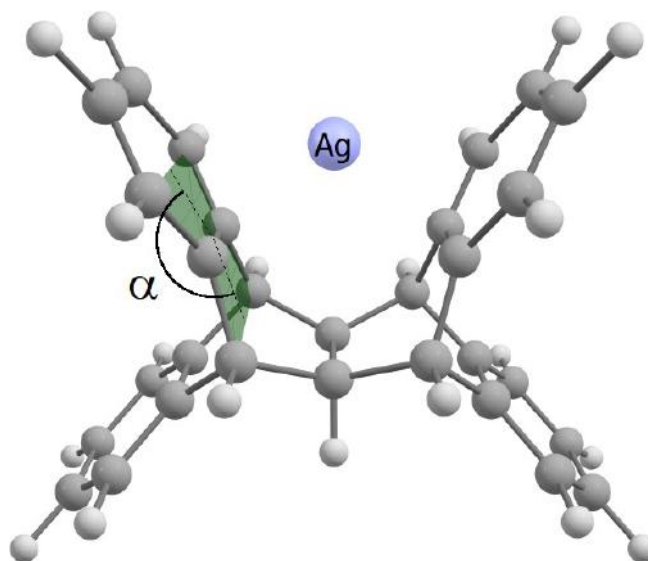


Figura 19: Deformação angular α entre o plano do benzeno facial e sua ligação com a base nos complexos de januseno.

híbrida, e não pela coordenação em um ponto de baixa energia potencial eletrostática do januseno, como os pontos de iniciais (Figura 10), indicando a participação de interações não eletrostáticas.

Nos complexos com o cátion no sítio *c* e *e* (Figura 18), o íon Ag^+ se localiza entre o anel facial e o anel lateral, próximo aos quatro carbonos dos anéis benzênicos que se ligam à base, levemente deslocado de modo a formar uma coordenação híbrida semelhante à do sítio *b*. O sítio *c* se encontra do lado substituído do januseno e o sítio *e* do lado não substituído. Nos complexos com o cátion nos sítios *d* e *f* (Figura 18), os íons Ag^+ se localizam abaixo do benzeno lateral próximo aos carbonos ligados à base, também deslocado de modo a formar coordenação híbrida entre $\eta^1:\eta^1$ e $\eta^2:\eta^2$. O sítio *d* se encontra do lado substituído do januseno e o sítio *f* do lado não substituído do januseno.

Comparando as energias relativas dos mínimos locais de energia, isômeros de coordenação, presentes na Tabela 6 (em anexo), percebe-se que as estruturas com cátions nos sítios de coordenação *b* são as mais estáveis. A energia relativa de um complexo em um determinado sítio é igual a diferença da energia total desse complexo pela energia do complexo análogo no sítio *b*. As energias relativas dos isômeros de complexação mostram que as estruturas complexadas pelo sítios *b* são normalmente entre 30 e 10 kcal.mol^{-1} mais estáveis que seus isômeros de complexação. Nota-se também a tendência dos compostos coordenados pelos sítios de coordenação *d* e *f* serem os mais instáveis entre os isômeros, seguidos pelos complexos isômeros coordenados pelos sítios *c*, *e* e *a*. Observa-se no complexos coordenados pelos sítios *d* e *f* existem apenas uma interação cátion- π , enquanto que nos isômeros coordenados pelos sítios *c* e *e* existem duas interações cátion- π , gerando maior estabilização e justificando a estabilização em relação aos isômeros *d* e *f*. Baseado no potencial eletrostático esperava-se que os complexos de coordenação no sítio *a* fossem mais instáveis que no sítio *b*, entretanto

observa-se grande deformação da estrutura do januseno quando em complexos no sítio *a*, observada pelo ângulo α , desestabilizando os complexos nesse sítio de coordenação.

Pode-se observar o efeito do substituintes nas energia relativas de coordenação, (Tabela 6, em anexo), as estruturas complexadas com derivados de janusenos substituídos com substituintes doadores são mais estáveis que os análogos substituídos com substituintes retiradores. Por exemplo, nos complexos com o januseno **10** (CN substituí no anel lateral) observa-se que o complexo no sítio *d* é 20 kcal.mol⁻¹ mais instável que o isômero coordenado no sítio *f*, pois o substituinte diminui a interação cation- π de *d*. O oposto acontece com os janusenos substituídos com grupos doadores, por exemplo os complexos do januseno **19**, observa-se que a complexação no sítio *c* 11,6 kcal mais estável que a coordenação no sítio *e*. De modo geral, e analisando apenas a energia, isso está em concordância com o efeitos substituintes em interações cáton- π .

Nos complexos com os janusenos **10** e **16** (substituição com CN no anel facial nos dois anéis, respectivamente) é observado que as coordenações pelo sítio *e* apresenta energia muito próximas das coordenações através do sítios *b*, cerca de 1,6 kcal.mol⁻¹. Essa diferença de energia se deve a dois fatores. O primeiro é que os substituintes não estabilizam o complexo coordenado pelo sítio *e* mas sim desestabilizam a coordenação do sítio *b*, que interage com o anel substituído. O segundo motivo é que essa substituição estabiliza a interação π -stacking e o complexo gerado pela coordenação ao sítio *e* não compromete a interação π -stacking entre os anéis faciais, enquanto o complexo com o cáton coordenado pelo sítio *b* compromete a interação π -stacking.

As análises das geometrias, NBOs e EDA-NOCV foram feitas apenas nos complexos coordenados pelo sítio *b*, coordenações mais estáveis. As imagens de todos os complexos com a numeração empregada estão na Figuras 31 e 32, em anexo. Observa-se que a numeração do complexo com o januseno **n** recebe o número **n+19**. Por exemplo, o complexo da prata com o januseno **1** é o **20**.

5.3 Análise das Interações Cáton- π

Conforme dados experimentais da coordenação de prata com estilbenos, os íons de prata não apresentam grande preferência por hapticidade, mantendo coordenações do tipo η^2 , η^1 ou híbridas como nos complexos coordenados pelo sítio *b*.^{12,33} As distâncias entre os cátions prata e os carbonos C2 e C3 da coordenação η são 2,281 Å e 2,563 Å respectivamente, sendo mais curtos que os valores experimentais e teóricos de outras coordenações Ag⁺, como os complexos com estilbenos **a1** (em torno de 2,51 Å na η^1 e 2,58 Å na η^2)³³ e complexos com helicenos **a3** (em torno de 2,50 Å),¹¹ indicando que o januseno apresenta interações mais fortes do que outros hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

A Tabela 4 apresenta os valores das distâncias entre os anéis faciais dos januseno em coordenação com íons prata pelos sítios *b*. Observa-se que os complexos com janusenos subs-

tituídos nos anéis laterais não apresentam grande variação na distância entre os anéis faciais (0,01 Å), enquanto os janusenos substituídos facialmente apresentam pequenas variações (0,11 Å). Nos complexos de janusenos substituídos nos anéis faciais, os mesmos se afastam em relação a distância interfacial do complexo **20**, com a substituição de grupos doadores de elétrons do tipo π , como os substituintes NH_2 , OCH_3 e F (**26**, **25** e **21** respectivamente). De maneira análoga observa-se a aproximação dos anéis faciais com a substituição nos anéis faciais dos complexos de januseno substituídos com grupos retiradores de elétrons do tipo π , como CN (**23**). O aumento de elétrons no sistema π dos anéis apresenta repulsão com os elétrons da prata distanciando os anéis da prata e consequentemente distanciando os anéis faciais. Em concordância, o complexo com a substituição facial com CH_3 (**24**) praticamente não apresenta efeito sobre a distância dos anéis faciais, em relação ao complexo **20**.

Tabela 4: Distâncias interfaciais, F–F', dos complexos de janusenos com o íon prata no sítio *b*. *y* denota o substituinte.

<i>y</i>	Substituição F		Substituição L		Substituição FL	
	Complexo	F–F'	Complexo	F–F'	Complexo	F–F'
H	20	3,766	20	3,766	20	3,766
F	21	3,782	27	3,766	33	3,779
Cl	22	3,700	28	3,771	34	3,723
CN	23	3,721	29	3,772	35	3,689
CH_3	24	3,758	30	3,771	36	3,760
OCH_3	25	3,808	31	3,769	37	3,772
NH_2	26	3,811	32	3,770	38	3,810

Conforme relatado experimentalmente por Cristol,² as reações de substituição eletrofílica aromática, SEA, com **1** tem preferência pelos carbonos C2 e C3, ou seja as posições β dos anéis faciais.² As reações SEA se iniciam com um ataque eletrófilo da nuvem π no eletrófilo, indicando a presença dos orbitais ocupados de alta energia nesses dois carbonos. Em concordância com os dados experimentais, observa-se que os orbitais de fronteira calculados, *HOMO* e *HOMO-1* (Figura 20), se encontram nos anéis faciais, especialmente sobre os carbonos C2 e C3, possivelmente devido a maior repulsão intereletrônica entre os anéis faciais. Observa-se que a coordenação pelo sítio *b* resulta na estabilização dos orbitais *HOMO* e *HOMO-1* (Figura 21) do januseno, pois os orbitais de fronteira do complexo não apresentam porções nos anéis faciais até o orbital *HOMO-2*, indicando estabilização dos orbitais na região facial.

Uma possível explicação para os complexos de prata com janusenos coordenados pelo sítio *b* apresentarem coordenação híbrida¹² é a repulsão dos orbitais *d* do cátion Ag^+ com os orbitais π do januseno, o que força o deslocamento do cátion para longe do centroide, enquanto a forte polarização de carga no anel aromático permite concentração de carga sobre os carbonos C2 e C2' do januseno. Corroborando com essa ideia pode-se observar a polarização

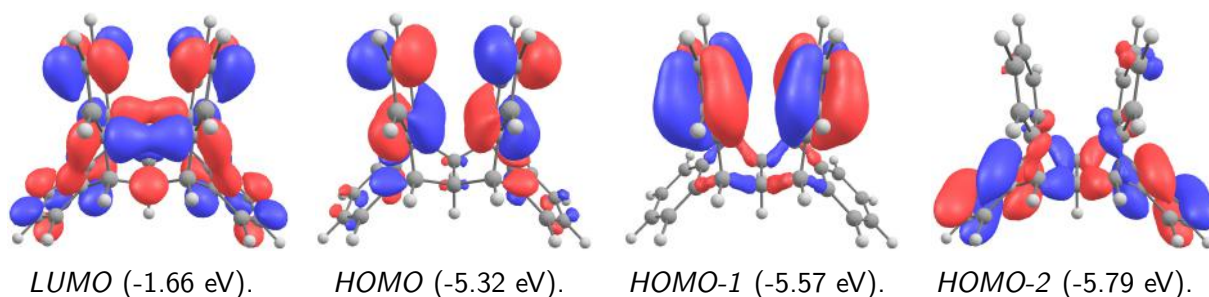


Figura 20: Orbitais de fronteira do **1**.

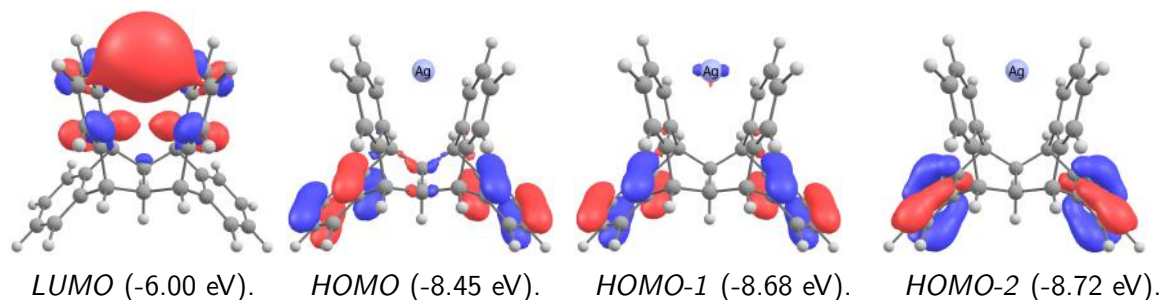


Figura 21: Orbitais de fronteira do **20**.

através da variação da carga natural dos carbonos próximos à prata (Tabela 7, em anexo), onde nota-se um aumento de carga de 0.15 u.a. para **20** e aumentos menores em complexos de outros janusenos substituídos. Também se observa a transferência de carga do januseno para a Ag^+ varia de 0.15 a 0.25 u.a. dependendo do substituinte. Em particular, observa-se maior transferência em janusenos substituídos com grupos doadores π de elétrons, como o OCH_3 e NH_2 , mas isso não implica diretamente em maior estabilização do complexo formado, conforme observado na energia de dissociação, a seguir, e explicado na análise de decomposição de energia.

A energia de dissociação, De , é um parâmetro energético que indica com que magnitude dois fragmentos estão interagindo. O gráfico da Figura 22 apresenta os valores de energia de dissociação para os complexos de estudo. Observa-se que os complexos com substituintes retiradores de elétrons são menos estáveis e apresentam menor energia de dissociação em relação ao substituídos com substituintes doadores, como uma interação cátion- π convencional. Dessa maneira os complexos de janusenos substituídos com grupos doadores apresentam energia maior que a do complexo **20** ($De = 82,95 \text{ kcal.mol}^{-1}$) enquanto complexos de janusenos substituídos com grupos retiradores de elétrons apresentam energia de dissociação maior que a do complexo **20**.

Três observações sobre as energias de dissociação da Figura 22 não são esperadas, a princípio, para as energias de dissociação de um sistema cátion- π convencional. A primeira observação é que as energias de dissociação dos complexos de janusenos substituídos nos anéis **F** com grupos doadores são parecidas em magnitude com as energias de dissociação dos complexos de janusenos isômero (substituídos nos anéis **L** com o mesmo substituinte). Isso é

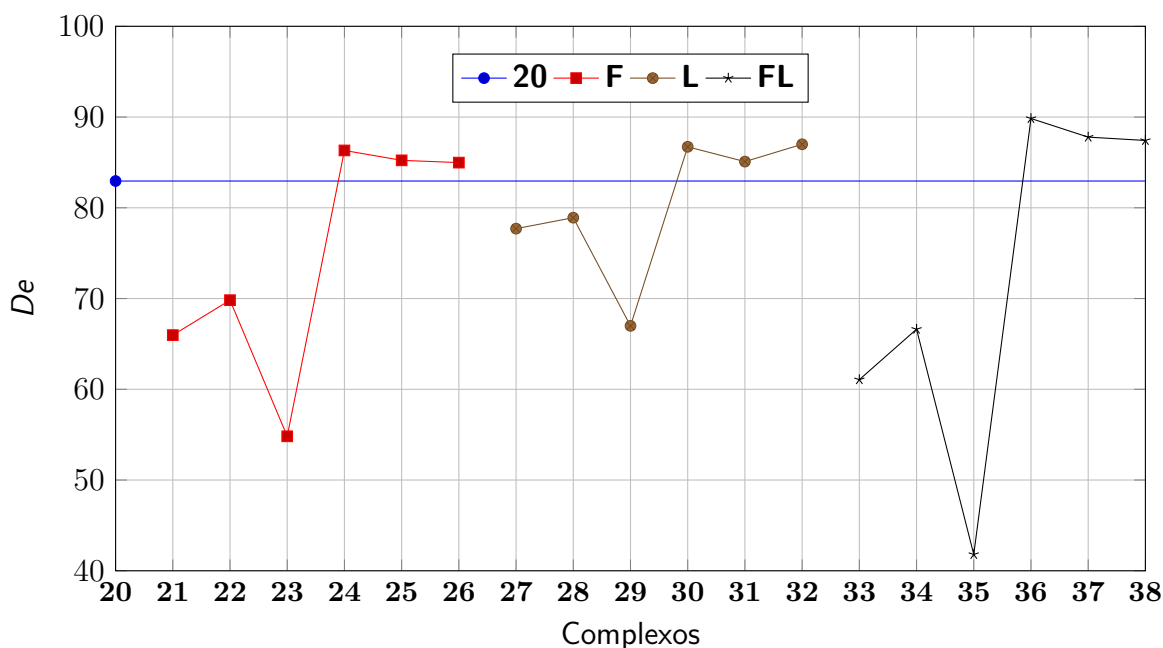


Figura 22: Energia da dissociação dos complexos do sítio *b* em kcal.mol⁻¹, separado por tipo de substituição, onde **F** significa substituição facial, **L** significa substituição lateral e **FL** substituição facial e lateral simultânea.

inesperado, principalmente levando-se em conta que a substituição lateral se dá em um anel distante, que pela variação das distâncias F–F' não apresenta grande influência sobre a região dos anéis faciais. Conforme observado na distância interfaciais (Tabela 2 e 4) a substituição no anel **L** não alterava as interações faciais tão significativamente quanto a substituição no anel **F**.

A segunda observação é que a magnitude da desestabilização dos complexos, pela presença de grupos retiradores de elétrons no januseno, é muito maior que a magnitude da estabilização dos complexos devido a presença de grupos doadores de elétrons no januseno. Por exemplo, os complexos com janusenos substituídos facialmente com grupos retiradores de elétrons apresentam uma desestabilização da *De* de até 28,13 kcal.mol⁻¹, em relação ao complexo **20**, enquanto complexos de janusenos substituídos com grupos doadores de elétrons apresentam um estabilizam da *De* de no máximo 3,37 kcal.mol⁻¹, em relação ao complexo **20**.

A terceira observação é melhor representada pela Figura 23, e com o conceito de efeito do substituinte sobre a *De*, que é a diferença da *De* do complexo substituído pela *De* do complexo não substituído, **20**. Quando esse valor é positivo o ligante estabiliza o complexo e quando o valor é negativo desestabiliza o complexo. Observa-se que a soma do efeito do substituinte na *De* dos complexos com januseno com substituição simultaneamente nos anéis faciais e laterais (**FL**), é muito próxima da soma dos efeitos dos substituintes sobre a *De* dos complexos com substituição não simultânea (representada na Figura 23 por **F+L**). Por exemplo os complexos com substituição de grupos CH₃ (facial: **24**, lateral: **30** e facial e lateral simultaneamente: **36**), as soma dos efeitos do substituinte na *De* dos complexo **24** e **30** é de 6,89 kcal.mol⁻¹

enquanto o efeito do substituinte sobre a **De** do complexo **36** é 7,14 kcal.mol⁻¹.

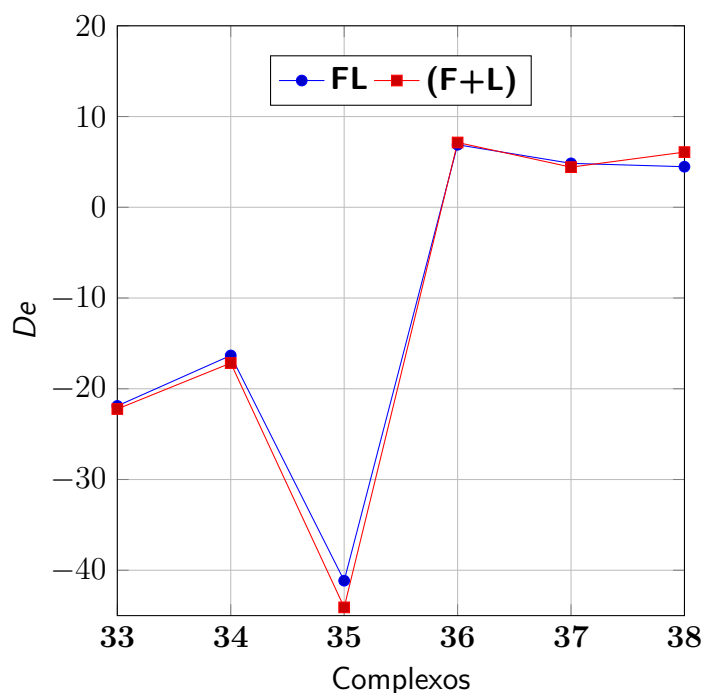


Figura 23: Efeito dos substituintes na *De* dos complexos de janusenos simultaneamente substituídos (**FL**) e soma dos efeitos dos substituintes na *De* dos complexos de janusenos individualmente substituídos (**F+L**), em kcal.mol⁻¹.

Essa observação revela que os efeitos não devem ser correlacionados, de modo que as substituições laterais e faciais devem afetar componentes diferentes da interação cátion- π , e por isso quando somados são equivalentes ao da substituição simultânea.

5.3.1 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação

Através da energia de estabilização de segunda ordem, EESO, obtida via teoria da perturbação aplicada aos NBOs, pode-se observar as interações entre orbitais naturais. As maiores contribuições das EESO vêm de doações dos orbitais naturais do tipo π formado entre os carbonos C2 e C3, assim como C2' e C3', que atuam como bases, numa interação de doação de elétrons para o orbital natural do Ag⁺ do tipo 5s, que atua como ácido, que apresenta ocupação 0,31 a.u. devido transferência de carga (Figura 24).

Pode ser observado na Tabela 5 que os complexos de janusenos substituídos apresentam variações de energias das interações entre os orbitais π_{C3-C4} e $\pi_{C3'-C4'}$ com o orbital 5s do íon Ag⁺. Nos complexos de janusenos substituídos facialmente (**21-26**) observa-se variação nas EESO, indicadas anteriormente, entre 42,71 kcal.mol⁻¹ e 83,14 kcal.mol⁻¹, enquanto complexos de janusenos simultaneamente substituídos no anel lateral e facial (**33-38**) alteram as EESO quase da mesma em maior magnitude, ficando entre 37,27 kcal.mol⁻¹ e 82,85 kcal.mol⁻¹. Também é observado que a doação é pouco alterada por substituintes laterais (**27-32**), observa-se energias da doação entre 70,77 kcal.mol⁻¹ e 61,08 kcal.mol⁻¹. Essa

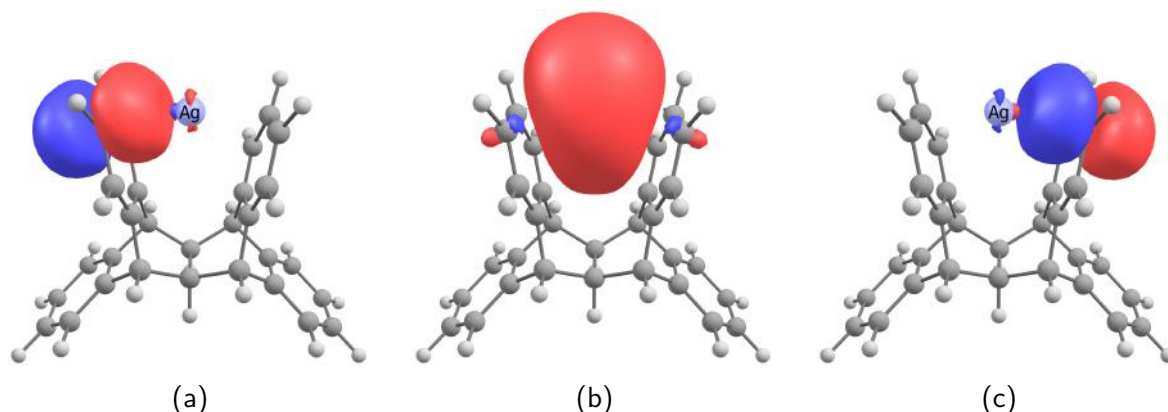


Figura 24: Os orbitais naturais (a)-(c) são π_{C2-C3} , $5s$ e $\pi_{C2'-C3'}$ do complexo **20**, respectivamente.

observação está de acordo com o esperado, os complexos com janusenos com substituição facial afetam mais a interação cátion- π em relação a **20** do que os complexos com janusenos com substituição lateral, em relação a **20**.

Tabela 5: Energia de estabilização de segunda ordem, EESO, de doações de orbitais π para o orbital $5s$ do íon prata, em kcal.mol^{-1} . y denota o substituinte.

Complexo	EEOs $\pi \rightarrow 5s_{Ag^+}$		Complexo	EEOs $\pi \rightarrow 5s_{Ag^+}$		Complexo	EEOs $\pi \rightarrow 5s_{Ag^+}$	
	π_{C3-C4}	$\pi_{C3'-C4'}$		π_{C3-C4}	$\pi_{C3'-C4'}$		π_{C3-C4}	$\pi_{C3'-C4'}$
20	64.14	64.71	20	64.14	64.71	20	64.14	64.71
21	61.96	64.17	27	66.6	64.18	33	61.45	64.13
22	59.50	61.86	28	62.95	64.98	34	58.07	61.14
23	42.71	59.79	29	61.08	64.22	35	37.27	59.61
24	83.14	55.43	30	65.04	64.61	36	82.85	54.22
25	82.18	55.34	31	63.88	65.58	37	80.87	50.70
26	76.73	54.80	32	70.77	62.66	38	76.64	53.94

Conforme esperado para uma interação cátion- π , observa-se na Tabela 5 que nos complexos de janusenos substituídos facialmente com substituintes doadores, como **5,6** e **7**, apresentam maior energia de estabilização para a interação $\pi_{C2-C3} \rightarrow 5s$ do que os complexos de janusenos facialmente substituídos com grupos retiradores, como **21**, **22** e **23**. Observa-se que grupos retiradores desestabilizam a interação entre esses orbitais. Curiosamente, a EESO para o substituinte CH_3 , que é um doador mais fraco, é maior do que para o substituinte NH_2 , que é um doador mais forte. Seria esperado maior energia de interação para a doação do substituinte NH_2 que apresenta doação do tipo π , já que o substituinte CH_3 apresenta doação por via σ . Um possível explicação é que o substituinte CH_3 em posição facial, no januseno **5**, aumenta a polarizabilidade de anel facial de modo que no complexo **24** o carbono C2 apresenta 0,17 u.a. a menos de carga natural do que o mesmo átomo no complexo **26**, cujo januseno é facialmente substituído com grupos NH_2 (Tabela 7, em anexo).

Os complexos de janusenos com substituição facial e lateral simultâneas (**33-38**), apresentaram doações relativamente menores do que as substituídas apenas no anel facial, o que é esperado para os complexos de janusenos substituídos com grupos retiradores de elétrons, como **33**, **34** e **35**, mas é totalmente contra intuitivo em complexos com janusenos substituídos com grupos doadores de elétrons, como **36**, **37** e **38**, discordando das respectivas *De* (Figura 22). Portanto a análise de NBO não foi capaz de explicar as observações das tendências na energia de dissociação.

5.3.2 Análise de Decomposição de Energia

Os resultados das análises EDA-NOCV⁵⁵ estão em anexo, nas Tabelas 9 a 14. Foi observado para o complexo com januseno não substituído, **20**, a energia de interação com a Ag^+ de $-88,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$, que será tomada como referência para comparações com os demais complexos de janusenos substituídos. Entre os termos que estabilizam a interação cátion- π do complexo **20**, observa-se que 50% das interações são eletrostáticas, 45% são interações orbitais e 5% são interações dispersivas.

Observa-se pela Figura 25 que nos complexos de janusenos substituídos facialmente com grupos retiradores de elétrons (**21**, **22** e **23**) as energias de interação, ΔE_{int} , variam entre $-62,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a $-77,96 \text{ kcal.mol}^{-1}$, observa-se um aumento da energia de interação em relação ao complexo **20** ($-88,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$), conforme esperado para uma interação cátion- π , esses grupos desestabilizam a interação. Nos complexos com janusenos substituídos facialmente com grupos doadores de elétrons (**24-26**) as ΔE_{int} diminuem em relação ao complexo **20** ($-88,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$), variando entre $-96,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a $-92,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ou seja, esses grupos estabilizam a interação cátion- π . Diferente do que indica a ordem das *De* dos complexos de januseno com substituições faciais de grupos doadores, observa-se que as ΔE_{int} seguem a ordem de estabilização esperada para uma interação cátion- π , $\text{NH}_2 > \text{CH}_3$, o OCH_3 apresenta menor ΔE_{int} devido a dipolo das ligações dos oxigênios com os carbonos do benzeno, conforme será explicado posteriormente.

As ΔE_{int} dos complexos de janusenos substituídos nos anéis laterais com o cátion Ag^+ (**27-32**) apresentam a mesma tendência da interação cátion- π que os complexos com janusenos substituídos facialmente (**21-26**), mas em comparação com as desestabilizações dos grupos retiradores de elétrons e com as estabilizações dos grupos doadores de elétrons são menores em magnitude. As ΔE_{int} dos complexos de janusenos substituídos lateralmente por grupos doadores de elétrons (**24-26**) variam entre $-93,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-91,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, estabilizando a interação em relação a interação do complexo **20** ($-88,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$). As energias de interação dos complexos de janusenos substituídos lateralmente por grupos retiradores de elétrons varia entre $-75,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-84,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, provocando um efeito de desestabilização em relação ao complexo **20** ($-88,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Observa-se na Figura 25 que as substituições nos anéis laterais apresentam menor efeito sobre a ΔE_{int} dos complexos do que as substituições dos anéis faciais, concordando com o que era esperado segundo a baixa influência dos substituintes

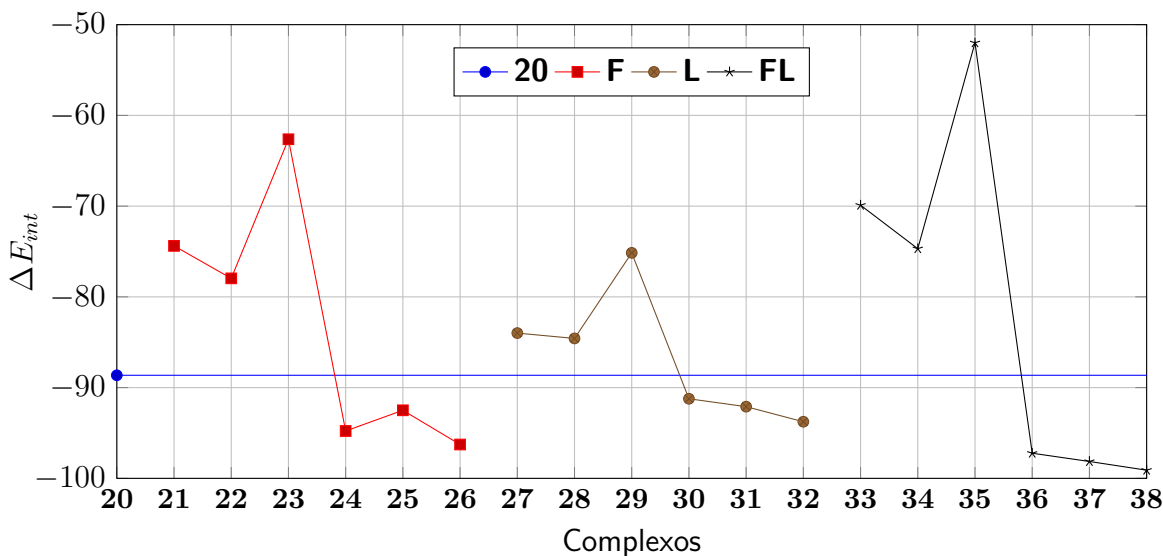


Figura 25: Energia de interação dos complexos de januseno, em kcal.mol⁻¹.

laterais na região facial.

A ΔE_{int} dos complexos de janusenos com substituições simultâneas nos anéis faciais e laterais (**33-38**) apresentam estabilização em relação a **20**, quando substituintes dos janusenos são doadores de elétrons, e desestabilização em relação a **20**, quando os substituintes dos janusenos são retiradores de elétrons. A magnitude das estabilizações e desestabilizações dos complexos devido as substituições facias e laterais são menores que as estabilizações e desestabilizações dos complexos análogos devido a substituição simultâneas (Figura 25). As ΔE_{int} dos complexos de janusenos simultaneamente substituídos nos anéis faciais e laterais com grupos retiradores de elétrons (**14-16**) varia entre -52,0 kcal.mol⁻¹ e -75,0 kcal.mol⁻¹ e varia entre -99 kcal.mol⁻¹ e -97,2 kcal.mol⁻¹ para os complexos com substituintes doadores de elétrons (**17-19**).

Conforme esperado para uma interação fortemente eletrostática o termo da energia de interação eletrostática, ΔE_{elstat} , dos complexos é o termo de estabilização que mais varia na presença dos substituintes do januseno, embora também sejam observadas variações consideráveis no termo de interação orbital. De modo geral, os substituintes doadores de elétrons estabilizam ΔE_{elstat} dos complexos enquanto os substituintes retiradores de elétrons desestabilizam essa componente, em relação ao complexo **20** (-97,68 kcal.mol⁻¹). Observa-se a tendência esperada para o efeito do substituinte na interação cátion- π com uma exceção. Nos complexos que apresentam o substituinte OCH₃ no anel facial (**25** e **27**) observa-se uma pequena desestabilização da ΔE_{elstat} (-93,82 kcal.mol⁻¹ e -95,47 kcal.mol⁻¹ respectivamente). Isso ocorre porque grupo OCH₃, apesar de um doador de elétrons por efeito mesomérico é retirador de elétrons por efeito indutivo, o que deixa o carbono C2 com carga +0,13 u.a.. Essa deficiência de carga desestabiliza a interação eletrostática íon-quadrupolo em relação ao complexo **20**, que apresenta C2 com carga -0,37 u.a., reduzindo a ΔE_{elstat} dos complexos **25** e **27** em relação a **20**. Observa-se que os substituintes dos anéis laterais do januseno

afetam menos a ΔE_{elstat} da interação dos complexos, que varia entre $-82,51 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-104,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$, em relação os complexos de janusenos substituídos nas posições faciais, que apresentam maior variação, de $-62,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a $-105,33 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Em todos os complexos de janusenos o termo de estabilização orbital, ΔE_{orb} , apresenta cinco canais de densidade eletrônica ($\Delta\rho^1$ - $\Delta\rho^5$) com estabilização (ΔE_{orb}^1 - ΔE_{orb}^5) acima de 5 kcal.mol^{-1} , entre eles um canal mais estável representa cerca de 30% da ΔE_{orb} , os outros quatro canais uma faixa de entre 35% e 30% da ΔE_{orb} . Observa-se que a energia orbital residual, ΔE_{orb}^{res} , é relativamente elevada, representando cerca de 30% da ΔE_{orb} indicando a existência de muitos canais menor importância individual que geram uma estabilização elevada, característico de estabilizações por polarização.

No canal $\Delta\rho^1$, do complexo **20** (Figura 26) observa-se a transferência de carga, Δq^1 , de $0,573 \text{ u.a.}$, onde pelo formato e sinal do canal observa-se a carga dos orbitais π do januseno indo para o orbital $5s$ da Ag^+ , apresentando a estabilização ΔE_{orb}^1 de $28,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$. No $\Delta\rho^2$ e no $\Delta\rho^5$ (Figura 26), pode ser observado uma diminuição da densidade eletrônica sobre o cátion Ag^+ e sobre orbitais p de alguns carbonos do anel facial, paralelamente é observado um aumento de densidade sobre os orbitais p do carbono mais próximos do cátion prata. Observa-se que $\Delta\rho^2$ e $\Delta\rho^5$ são misturas de retro-doações e polarização, onde Δq^2 e Δq^5 são $0,302 \text{ u.a.}$ e $0,204 \text{ u.a.}$, e geram estabilizações ΔE_{orb}^2 e ΔE_{orb}^5 de $11,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-5,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivamente. Os canais $\Delta\rho^3$ e $\Delta\rho^4$ são polarizações nas anéis faciais do januseno, e em $\Delta\rho^3$ também na Ag^+ (Figura 26), onde a carga se desloca dos orbitais p dos carbonos mais afastados da Ag^+ para os orbitais p dos carbonos mais próximos ao cátion, esses canais apresenta Δq^3 e Δq^4 de $0,256 \text{ u.a.}$ e $0,220 \text{ u.a.}$ e Δq^3 e Δq^4 de $-10,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-6,90 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivamente.

A Figura 26a é uma isosuperfície da densidade eletrônica do complexo (**20**) subtraída da densidade eletrônica de seus fragmentos (**1** e Ag^+), nessa Figura pode ser observado que os anéis laterais e a base do januseno sofrem pequenas polarizações, os canais referentes a essa reorganização devem apresentar baixa estabilização, ficando no termo ΔE_{orb}^{res} . De maneira análoga observa-se na Figura 26a que os hidrogênios dos anéis faciais sofreram redução da densidade eletrônica. Essa carga é principalmente direcionada para os carbonos C2, C3, C2' e C3' que sofre um aumento de densidade eletrônica conforme pode ser observado pelas cargas naturais desses átomos (Tabela 7 em anexo). Observa-se também que a densidade eletrônica do tipo π do lado de fora da cavidade do januseno é polarizada para o lado de dentro da cavidade, indicando um dipolo induzido pelo cátion.

O termo ΔE_{orb} que de modo geral apresenta a tendência do efeito dos substituintes na interações cátion- π , onde os complexos com janusenos substituídos por grupos doadores são estabilizados por grupos doadores e desestabilizado por grupos retiradores. Característico de interação eletrostáticas observa-se que o efeito dos substituintes é menor no termo ΔE_{orb} do que no termo ΔE_{elstat} . Os complexos de janusenos substituídos lateralmente (**27-32**) apresentam a ΔE_{orb} variando entre $-90,30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-86,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$, que é uma

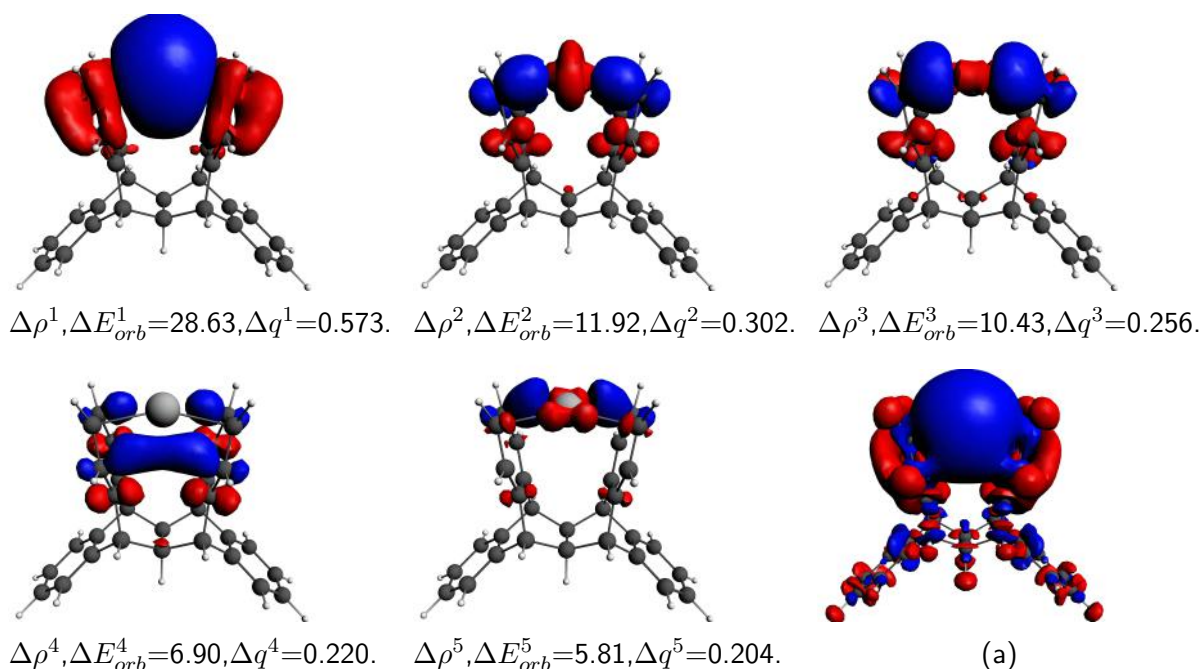


Figura 26: Canais de densidade eletrônica do complexo **20**, a região em vermelho representa redução de densidade eletrônica e as região em azul representa o aumento da densidade eletrônica, (a) é a diferença de densidade eletrônica.

variação pequena em comparação a energia orbital do complexo **20** ($-88,29 \text{ kcal.mol}^{-1}$) dos complexos de janusenos substituídos nas posições faciais, que varia entre $95,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $84,38 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

A energia de preparação, ΔE_{prep} , do complexo **20** é de $5,69 \text{ kcal.mol}^{-1}$, esse valor é relativamente grande para uma coordenação do tipo cátion- π . Comparando com a coordenação do [2.2.2]paraciclofano,⁹ **a2** (Figura 6), onde estão envolvidas três interações cátion- π , a ΔE_{prep} é de $3,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$. O valor mais elevado da ΔE_{prep} do complexo **20** se deve a forte interação π -stacking formada entre os anéis faciais do januseno. Basicamente observa-se que para formar a interação cátion- π é necessário quebrar (ou enfraquecer muito) a interação π -stacking, e parte dessa energia está expressa no termo de energia de preparação.

Nos janusenos com sua geometria relaxadas a distância F—F' próxima de 2.4 \AA (Tabela 2) enquanto no januseno na geometria do complexo, essa distância aumenta para 2.7 \AA (Tabela 4), com o afastamento dos anéis faciais ocorre um enfraquecimento da interação π -stacking entre eles e por consequência observa-se uma grande ΔE_{prep} . Conforme observado anteriormente os substituintes estabilizam a interação π -stacking (Tabela 3), em concordância é observado na Figura 27 um aumento da energia de preparação nos janusenos substituídos nas posições faciais, indicando que é necessário mais energia para quebrar a interação π -stacking mais estabilizada.

A ΔE_{prep} explica as observações feitas anteriormente sobre *De* dos complexos de januseno substituídos (Figura 22), onde percebe-se que todos os complexos (**20-38**) apresentam uma redução da *De* devido interação π -stacking. O mesmo efeito ocorre em maior magnitude

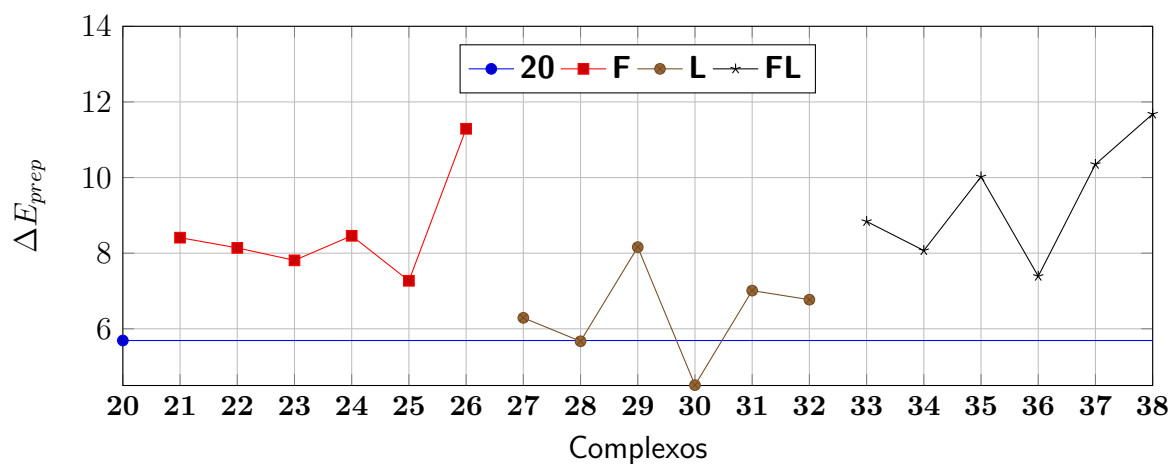


Figura 27: Energia de preparação dos complexos de janusenos, em kcal.mol⁻¹.

nos complexos de janusenos substituídos nas posições faciais (**21-26**) e nas posições faciais e lateais simultaneamente (**33-38**), como pode ser observado na Figura 27.

Entretanto nem toda a a estabilização da interação é π -stacking é observada na energia de preparação, pois, nos januseno com a geometria dos complexos os anéis faciais ainda estão muito próximos. Provavelmente outro redução de energia devido o enfraquecimento final da interação π -stacking está presente nos outros termos de ΔE_{int} .

6 Conclusões

Estudou-se a natureza e a magnitude da interação cation- π $[\text{Ag}(\text{januseno})]^+$ onde a coordenação mais estável foi verificado com íon Ag^+ logo acima da cavidade dos janusenos, formando duas interações cátion- π em uma coordenação híbrida entre $\eta^2:\eta^2$ e $\eta^1:\eta^1$. Através das observações dos canais de densidade eletrônica e das cargas formais pode-se concluir que essa geometria é estabilizada por polarizações de carga do januseno, que concentra carga nos carbonos próximos ao íon Ag^+ . De acordo com os dados da análise de decomposição de energia, a interação é 50% eletrostática, 5% dispersiva 45% orbital, onde estão presentes em maior proporção termos de transferência de carga e polarização e em menor proporção termos de retrodoação da Ag^+ para o januseno.

Através das comparações de energia dos isômeros de substituição **F** e **L**, das distâncias entre os anéis faciais e da energia de preparação conclui-se que a forte interação π -stacking formada entre os anéis faciais do januseno é sempre estabilizada pela presença de substituintes nos anéis faciais. Através do termo de energia de interação observa-se que os substituintes apresentam o efeito esperado para interações cátion- π , que ocorre com os janusenos na geometria do complexo. Entretanto, devido a relação de competição entre as duas interações, tem-se a diminuição da energia de dissociação de todos os complexos, em maior efeito nos complexos de janusenos substituídos com grupos doadores e retiradores nas posições faciais.

Conclui-se que devido a competição entre a interação cátion- π e interação π -stacking, e os substituintes doadores ter o efeito estabilizar ambas as interações, os substituintes faciais doadores mais fracos, como o CH_3 , estabilizam mais os complexos do que os doadores mais fortes, NH_2 e OCH_3 . Nas substituições com substituintes retiradores de elétrons a interação cátion- π é desestabilizada e a interação π -stacking é estabilizada gerando uma redução drástica na energia de dissociação.

7 Referências Bibliográficas

- [1] Cristol, S. J.; Lim, W. Y. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1–4.
- [2] Cristol, S. J.; Lewis, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1476–1483.
- [3] Filler, R.; Cantrell, G. L. *J. Fluorine Chem.* **1987**, *36*, 407–419.
- [4] Keehn, P. *Cyclophanes*; Elsevier, 2012; Vol. 45.
- [5] Komatsu, K.; Takahashi, K.; Okamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4747–4750.
- [6] Laali, K. K.; Gelerinter, E.; Filler, R. *J. Fluorine Chem.* **1991**, *53*, 107–126.
- [7] Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; von Ragué Schleyer, P.; Weber, J. *PCCP* **2004**, *6*, 273–276.
- [8] Okazaki, T.; Laali, K. K. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3085–3095.
- [9] Ulloa, C. O.; Ponce-Vargas, M.; de Mattos Piccoli, R.; Caramori, G. F.; Frenking, G.; Munoz-Castro, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 7803–7811.
- [10] Makrlík, E.; Dytrtová, J. J.; Vaňura, P.; Císařová, I.; Šýkora, J.; Církva, V.; Storch, J.; Polášek, M. *Struct. Chem.* **2015**, 1–9.
- [11] Makrlík, E.; Dytrtová, J. J.; Vaňura, P.; Šýkora, J.; Církva, V.; Storch, J. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *633*, 105–108.
- [12] Lindeman, S.; Rathore, R.; Kochi, J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5707–5716.
- [13] Sarri, P.; Venturi, F.; Cuda, F.; Roelens, S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3654–3661.
- [14] Dougherty, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *46*, 885–893.
- [15] Munakata, M.; Wu, L. P.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Suenaga, Y.; Ning, G. L.; Kojima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8610–8618.
- [16] Dougherty, D. A. *J. Nutr.* **2007**, *137*, 1504S–1508S.
- [17] Hu, J.; Barbour, L. J.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10940–10941.
- [18] Gary L. Miessler, D. A. T., Paul J. Fischer *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Prentice Hall, 2013.
- [19] Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248–1256.
- [20] Gasser, G.; Ott, I.; Metzler-Nolte, N. *J. Med. Chem.* **2010**, *54*, 3–25.
- [21] Ortolan, A. O.; Caramori, G. F.; Frenking, G.; Muñoz-Castro, A. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9963–9968.
- [22] Srinivasan, K.; Michaud, P.; Kochi, J. K. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 2309–2320.
- [23] Sunner, J.; Nishizawa, K.; Kebarle, P. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1814–1820.

- [24] Hunter, C. A.; Sanders, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [25] Caramori, G. F.; Garcia, L. C.; Andrada, D. M.; Frenking, G. *Organometallics* **2014**, *33*, 2301–2312.
- [26] Vijay, D.; Sastry, G. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 582–590.
- [27] Mahadevi, A. S.; Sastry, G. N. *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 2100–2138.
- [28] Hunter, C. A.; Low, C. M.; Rotger, C.; Vinter, J. G.; Zonta, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4873–4876.
- [29] Reddy, A. S.; Sastry, G. N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8893–8903.
- [30] Vijay, D.; Sastry, G. N. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485*, 235–242.
- [31] Gallivan, J. P.; Dougherty, D. A. *JACS* **2000**, *122*, 870–874.
- [32] Ikeda, A.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3102–3110.
- [33] Gano, J. E.; Subramaniam, G.; Birnbaum, R. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4760–4763.
- [34] Pierre, J. L.; Baret, P.; Chautemps, P.; Armand, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2986–2988.
- [35] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [36] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [37] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [38] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [39] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [40] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [41] Pyykko, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [42] van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E.-J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
- [43] Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [44] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [45] Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [46] Neese, F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78.
- [47] Clements, A.; Lewis, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12705–12710.
- [48] Weinhold, F. *Discovering chemistry with natural bond orbitals*; John Wiley & Sons, 2012.
- [49] Frenking, G.; Shaik, S. *The chemical bond: fundamental aspects of chemical bonding*; John Wiley & Sons, 2014; Vol. 1.

- [50] Schmidt, M.; Baldridge, K.; Boatz, J.; Jessen, J.; Koseki, S.; Gordon, M.; Nguyen, K.; Winds, T.; Elbert, S. *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52.
- [51] Sholl, D.; Steckel, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*; John Wiley & Sons, 2011.
- [52] Su, P.; Jiang, Z.; Chen, Z.; Wu, W. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2531–2542.
- [53] Ziegler, T.; Rauk, A. *Theoretica chimica acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [54] Michalak, A.; Mitoraj, M.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1933–1939.
- [55] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [56] Ringer, A. L.; Sherrill, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4574–4575.
- [57] Hohenstein, E. G.; Duan, J.; Sherrill, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13244–13247.
- [58] Wiberg, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 312–322.
- [59] George, P.; Trachtman, M.; Brett, A. M.; Bock, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1036–1047.

8 Apêndices

Tabela 6: Energias relativas dos isômeros de coordenação, relativo ao sítio *b*, em kcal.mol⁻¹. O símbolo * denota que não foi encontrado para o complexo um ponto de mínimo local de energia no sítio indicado durante a otimização geométrica. *y* denota o substituinte.

<i>y</i>	Januseno	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
H	1	17.18	0.00	18.92	30.37	20.23	30.37
F	2	13.15	0.00	12.91	23.16	11.30	22.17
Cl	3	16.11	0.00	13.58	23.59	11.32	21.83
CN	4	*	0.00	14.13	18.65	3.62	15.79
CH ₃	5	17.47	0.00	17.51	31.34	21.71	31.63
OCH ₃	6	*	0.00	16.22	30.89	20.11	30.87
NH ₂	7	*	0.00	11.77	28.28	16.82	26.78
F	8	17.44	0.00	21.25	31.72	19.57	29.94
Cl	9	17.39	0.00	20.38	31.92	19.53	29.46
CN	10	*	0.00	18.83	40.93	17.54	22.02
CH ₃	11	18.03	0.00	15.76	24.99	19.52	30.44
OCH ₃	12	16.73	0.00	15.60	24.40	20.73	29.69
NH ₂	13	*	0.00	9.27	17.63	18.38	26.14
F	14	13.45	0.00	14.60	24.51	10.61	21.82
Cl	15	16.41	0.00	14.57	25.25	10.95	21.28
CN	16	*	0.00	22.16	30.06	1.62	14.47
CH ₃	17	*	0.00	14.51	25.86	22.34	31.99
OCH ₃	18	*	0.00	12.43	26.30	23.16	30.54
NH ₂	19	*	0.00	5.97	15.54	17.62	25.45

Tabela 7: Carga natural, obtida da análise dos orbitais naturais. y denota o substituinte.

y	Janusenos				Complexos				
		C2/C3	C2'/C3'		C2	C3	C2'	C3'	Ag
H	1	-0,214	-0,214	20	-0,370	-0,237	-0,370	-0,239	0,795
F	2	0,258	-0,217	21	0,146	0,256	-0,366	-0,241	0,768
Cl	3	-0,099	-0,218	22	-0,256	-0,134	-0,375	-0,251	0,848
CN	4	-0,079	-0,216	23	-0,215	-0,093	-0,387	-0,235	0,866
CH ₃	5	-0,011	-0,221	24	-0,110	-0,074	-0,370	-0,230	0,809
OCH ₃	6	0,209	-0,219	25	0,127	0,167	-0,373	-0,238	0,754
NH ₂	7	0,096	-0,225	26	0,058	0,006	-0,360	-0,229	0,756
F	8	-0,210	-0,213	27	-0,358	-0,250	-0,371	-0,236	0,799
Cl	9	-0,210	-0,213	28	-0,368	-0,234	-0,368	-0,240	0,798
CN	10	-0,202	-0,211	29	-0,364	-0,228	-0,368	-0,236	0,804
CH ₃	11	-0,216	-0,214	30	-0,370	-0,243	-0,371	-0,238	0,793
OCH ₃	12	-0,216	-0,214	31	-0,375	-0,238	-0,368	-0,243	0,793
NH ₂	13	-0,216	-0,214	32	-0,344	-0,283	-0,376	-0,229	0,792
F	14	0,261	-0,216	33	0,148	0,258	-0,366	-0,240	0,772
Cl	15	-0,097	-0,217	34	-0,256	-0,130	-0,377	-0,247	0,849
CN	16	-0,071	-0,213	35	-0,204	-0,085	-0,389	-0,231	0,873
CH ₃	17	-0,013	-0,221	36	-0,115	-0,072	-0,374	-0,225	0,807
OCH ₃	18	0,203	-0,224	37	0,064	0,232	-0,380	-0,231	0,713
NH ₂	19	0,096	-0,221	38	0,062	0,002	-0,363	-0,226	0,750

Tabela 8: Ocupação (Occ) e energia dos NBOs e π_{C3-C4} , $\pi_{C3'-C4'}$ e $5s_{Ag}$ e estabilização da doação $\pi \rightarrow 5s$ na interação de segunda ordem. y denota o substituinte.

Complexo	π_{C3-C4}		$\pi_{C3'-C4'}$		5s		EESO da doação para $5s_{Ag}$	
	Occ	Energia	Occ	Energia	Occ	Energia	π_{C3-C4}	$\pi_{C3'-C4'}$
20	1,65	-0,38	1,65	-0,38	0,31	0,00	64,14	64,71
21	1,66	-0,42	1,64	-0,39	0,33	-0,04	61,96	64,17
22	1,71	-0,41	1,65	-0,38	0,25	0,18	59,50	61,86
23	1,66	-0,43	1,64	-0,40	0,24	0,21	42,71	59,79
24	1,64	-0,35	1,65	-0,37	0,30	0,15	83,14	55,43
25	1,65	-0,37	1,66	-0,37	0,34	0,06	82,18	55,34
26	1,62	-0,36	1,65	-0,37	0,34	0,06	76,73	54,80
27	1,65	-0,39	1,65	-0,38	0,30	0,00	66,60	64,18
28	1,65	-0,38	1,65	-0,38	0,30	0,00	62,95	64,98
29	1,64	-0,40	1,65	-0,40	0,30	-0,01	61,08	64,22
30	1,65	-0,37	1,65	-0,37	0,31	0,00	65,04	64,61
31	1,65	-0,37	1,65	-0,37	0,31	0,00	63,88	65,58
32	1,66	-0,37	1,65	-0,37	0,31	0,01	70,77	62,66
33	1,66	-0,43	1,64	-0,40	0,32	-0,04	61,45	64,13
34	1,71	-0,42	1,65	-0,39	0,25	0,18	58,07	61,14
35	1,65	-0,45	1,64	-0,41	0,23	0,20	37,27	59,61
36	1,64	-0,35	1,65	-0,37	0,31	0,16	82,85	54,22
37	1,63	-0,36	1,66	-0,37	0,38	0,02	80,87	50,70
38	1,62	-0,35	1,65	-0,36	0,34	0,06	76,64	53,94

Tabela 9: Dados das análise de EDA-NOCV dos complexos de janusenos facialmente substituídos com grupos doadores de elétrons, em kcal.mol⁻¹.

$F_{doadores}$	20 (H)	24 (CH ₃)	25 (OCH ₃)	26 (NH ₂)
ΔE^{int}	-88.64	-94.78	-92.5	-96.27
ΔE^{pauli}	108.95	119.87	110.75	111.41
ΔE^{ele}	-97.68 (52.5%)	-105.33(52.6%)	-93.82 (49.8%)	-102.09 (52.6%)
ΔE_{tot}^{orb}	-88.29 (47.5%)	-95.07(47.4%)	-94.63 (50.2%)	-91.84 (47.4%)
ΔE_1^{orb}	-28.63 (32.4%)	-29.36 (30.9%)	-30.94 (32.7%)	-29.73 (32.4%)
ΔE_2^{orb}	-11.92 (13.5%)	-11.36 (11.9%)	-10.20 (10.8%)	-10.79 (11.7%)
ΔE_3^{orb}	-10.43 (11.8%)	-9.17 (9.6%)	-8.57 (9.1%)	-7.82 (8.5%)
ΔE_4^{orb}	-6.90 (7.8%)	-8.48 (8.9%)	-7.70 (8.1%)	-7.89 (8.6%)
ΔE_5^{orb}	-5.81 (6.6%)	-6.54 (6.9%)	-6.35 (6.7%)	-6.43 (7.0%)
ΔE_{res}^{orb}	-24.60 (27.9%)	-30.16 (31.7%)	-30.88 (32.6%)	-29.19 (31.8%)
ΔE^{disp}	-11.62	-14.25	-14.85	-13.75
ΔE^{prep}	5.69	8.46	7.27	11.29
De	82.95	86.32	85.23	84.98
q Januseno	0.256	0.248	0.256	0.265
q Ag ⁺	0.744	0.752	0.744	0.735

Tabela 10: Dados das análise de EDA-NOCV dos complexos de janusenos facialmente substituídos com grupos retiradores de elétrons, em kcal.mol⁻¹

$F_{retiradores}$	20 (H)	21 (F)	22 (Cl)	23 (CN)
ΔE^{int}	-88.64	-74.38	-77.96	-62.63
ΔE^{pauli}	108.95	106.46	108.19	98.07
ΔE^{ele}	-97,68 (52,5%)	-82.4 (48.8%)	-84.92 (49.3%)	-62.22 (42.4%)
ΔE_{tot}^{orb}	-88.29 (47,5%)	-86.58 (51.2%)	-87.21 (50.7%)	-84.38 (57.6%)
ΔE_1^{orb}	-28.63 (32,4%)	-28.10 (32.5%)	-26.31 (30.2%)	-26.08 (30.9%)
ΔE_2^{orb}	-11.92 (13,5%)	-11.12 (12.8%)	-11.93 (13.7%)	-12.01 (14.2%)
ΔE_3^{orb}	-10.43 (11,8%)	-10.40 (12.0%)	-10.34 (11.9%)	-9.49 (11.2%)
ΔE_4^{orb}	-6.90 (7,8%)	-6.70 (7.7%)	-6.64 (7.6%)	-6.85 (8.1%)
ΔE_5^{orb}	-5.81 (6,6%)	-5.82 (6.7%)	-5.68 (6.5%)	-4.92 (5.8%)
ΔE_{res}^{orb}	-24.60 (27,9%)	-24.44 (28.2%)	-26.30 (30.2%)	-25.03 (29.7%)
ΔE^{disp}	-11.62	-11.86	-14.01	-14.1
ΔE^{prep}	5.69	8.41	8.14	7.81
De	82.95	65.97	69.82	54.82
q Januseno	0.256	0.257	0.232	0.226
q Ag ⁺	0.744	0.743	0.768	0.774

Tabela 11: Dados das análise de EDA-NOCV dos complexos de janusenos lateralmente substituídos com grupos doadores de elétrons, em kcal.mol⁻¹.

$L_{doadores}$	20 (H)	30 (CH₃)	31 (OCH₃)	32 (NH₂)
ΔE^{int}	-88.64	-91.23	-92.1	-93.76
ΔE^{pauli}	108.95	109.55	109.76	112.64
ΔE^{ele}	-97.68 (52.5%)	-100.2 (53.0%)	-100.91 (53.0%)	-104.46 (53.6%)
ΔE_{tot}^{orb}	-88.29 (47.5%)	-88.94 (47.0%)	-89.31 (47.0%)	-90.3 (46.4%)
ΔE_1^{orb}	-28.63 (32.4%)	-28.74 (32.3%)	-28.73 (32.2%)	-28.86 (32.0%)
ΔE_2^{orb}	-11.92 (3.5%)	-11.88 (13.4%)	-11.91 (13.3%)	-11.29 (12.5%)
ΔE_3^{orb}	-10.43 (11.8%)	-10.45 (11.7%)	-10.44 (11.7%)	-9.42 (10.4%)
ΔE_4^{orb}	-6.90 (7.8%)	-6.98 (7.8%)	-7.00 (7.8%)	-8.14 (9.0%)
ΔE_5^{orb}	-5.81 (6.6%)	-5.87 (6.6%)	-5.83 (6.5%)	-6.60 (7.3%)
ΔE_{res}^{orb}	-24.60 (27.9%)	-25.03 (28.1%)	-25.38 (28.4%)	-25.98 (28.8%)
ΔE^{disp}	-11.62	-11.65	-11.64	-11.63
ΔE^{prep}	5.69	4.51	7.01	6.76
De	82.95	86.72	85.09	87.00
q Januseno	0.256	0.255	0.255	0.254
q Ag ⁺	0.744	0.745	0.745	0.747

Tabela 12: Dados das análise de EDA-NOCV dos complexos de janusenos lateralmente substituídos com grupos retiradores de elétrons, em kcal.mol⁻¹.

$L_{retiradores}$	20 (H)	27 (F)	28 (Cl)	29 (CN)
ΔE^{int}	-88.64	-83.99	-84.58	-75.15
ΔE^{pauli}	108.95	109.07	107.95	105.12
ΔE^{ele}	-97.68 (52.5%)	-92.72 (51.1%)	-92.06 (50.9%)	-82.51 (48.9%)
ΔE_{tot}^{orb}	-88.29 (47.5%)	-88.74 (48.9%)	-88.83 (49.1%)	-86.1 (51.1%)
ΔE_1^{orb}	-28.63 (32.4%)	-28.53 (32.2%)	-28.49 (32.1%)	-29.34 (34.1%)
ΔE_2^{orb}	-11.92 (3.5%)	-11.59 (13.1%)	-11.92 (13.4%)	-11.62 (13.5%)
ΔE_3^{orb}	-10.43 (11.8%)	-10.20 (11.5%)	-10.46 (11.8%)	-10.35 (12.0%)
ΔE_4^{orb}	-6.90 (7.8%)	-7.05 (7.9%)	-6.90 (7.8%)	-6.89 (8.0%)
ΔE_5^{orb}	-5.81 (6.6%)	-6.29 (7.1%)	-5.85 (6.6%)	-5.56 (6.5%)
ΔE_{res}^{orb}	-24.60 (27.9%)	-25.07 (28.2%)	-25.21 (28.4%)	-22.34 (25.9%)
ΔE^{disp}	-11.62	-11.59	-11.65	-11.65
ΔE^{prep}	5.69	6.29	5.67	8.16
De	82.95	77.7	78.91	66.99
q Januseno	0.256	0.25	0.252	0.257
q Ag ⁺	0.744	0.75	0.748	0.743

Tabela 13: Dados das análise de EDA-NOCV dos complexos de janusenos facial e lateralmente simultaneamente substituídos com grupos doadores de elétrons, em kcal.mol⁻¹.

$FL_{doadores}$	20 (H)	36 (CH ₃)	37 (OCH ₃)	38 (NH ₂)
ΔE^{int}	-88.64	-97.23	-98.14	-99.1
ΔE^{pauli}	108,95	120.18	109.02	111.42
ΔE^{ele}	-97.68 (52.5%)	-107.45 (52.9%)	-95.47 (49.8%)	-104.14 (52.9%)
ΔE_{tot}^{orb}	-88.29 (47.5%)	-95.7 (47.1%)	-96.29 (50.2%)	-92.64 (47.1%)
ΔE_1^{orb}	-28.63 (32.4%)	-29.47 (30.8%)	-32.70 (34.0%)	-29.85 (32.2%)
ΔE_2^{orb}	-11.92 (3.5%)	-11.59 (12.1%)	-10.80 (11.2%)	-10.83 (11.7%)
ΔE_3^{orb}	-10.43 (11.8%)	-9.43 (9.9%)	-10.74 (11.2%)	-8.08 (8.7%)
ΔE_4^{orb}	-6.90 (7.8%)	-8.18 (8.5%)	-6.72 (7.0%)	-7.44 (8.0%)
ΔE_5^{orb}	-5.81 (6.6%)	-6.48 (6.8%)	-4.74 (4.9%)	-6.60 (7.1%)
ΔE_{res}^{orb}	-24.60 (27.9%)	-30.56 (31.9%)	-30.59 (31.8%)	-29.4 (32.2%)
ΔE^{disp}	-11.62	-15.39	-15.39	-13.75
ΔE^{prep}	5.69	7.39	10.35	11.68
De	82.95	89.84	87.79	87.42
q Januseno	0.256	0.249	0.272	0.269
q Ag ⁺	0.744	0.751	0.728	0.731

Tabela 14: Dados das análise de EDA-NOCV dos complexos de janusenos facial e lateralmente simultaneamente substituídos com grupos retiradores de elétrons, em kcal.mol⁻¹.

FL _{retiradores}	20 (H)	33 (F)	34 (Cl)	35 (CN)
ΔE^{int}	-88.64	-69.9	-74.69	-52
ΔE^{pauli}	108.95	105.82	107.03	94.45
ΔE^{ele}	-97.68 (52.5%)	-77.11 (47.1%)	-80.22 (47.8%)	-50.03(37.8%)
ΔE_{tot}^{orb}	-88.29 (47.5%)	-86.76 (52.9%)	-87.46 (52.2%)	-82.27 (62.2%)
ΔE_1^{orb}	-28.63 (32.4%)	-27.96 (32.2%)	-26.21 (30.0%)	-26.99 (32.8%)
ΔE_2^{orb}	-11.92 (3.5%)	-11.12 (12.8%)	-12.11 (13.8%)	-11.26 (13.7%)
ΔE_3^{orb}	-10.43 (11.8%)	-10.37 (12.0%)	-10.37 (11.9%)	-9.01 (11.0%)
ΔE_4^{orb}	-6.90 (7.8%)	-6.72 (7.7%)	-6.59 (7.5%)	-6.86 (8.3%)
ΔE_5^{orb}	-5.81 (6.6%)	-5.86 (6.7%)	-5.49 (6.3%)	-4.48 (5.4%)
ΔE_{res}^{orb}	-24.60 (27.9%)	-24.73 (28.5%)	-26.68 (30.5%)	-23.67 (28.8%)
ΔE^{disp}	-11.62	-11.85	-14.04	-14.09
ΔE^{prep}	5.69	8.84	8.07	10.2
De	82.95	61.06	66.62	41.8
q Januseno	0.256	0.255	0.231	0.232
q Ag ⁺	0.744	0.745	0.769	0.768

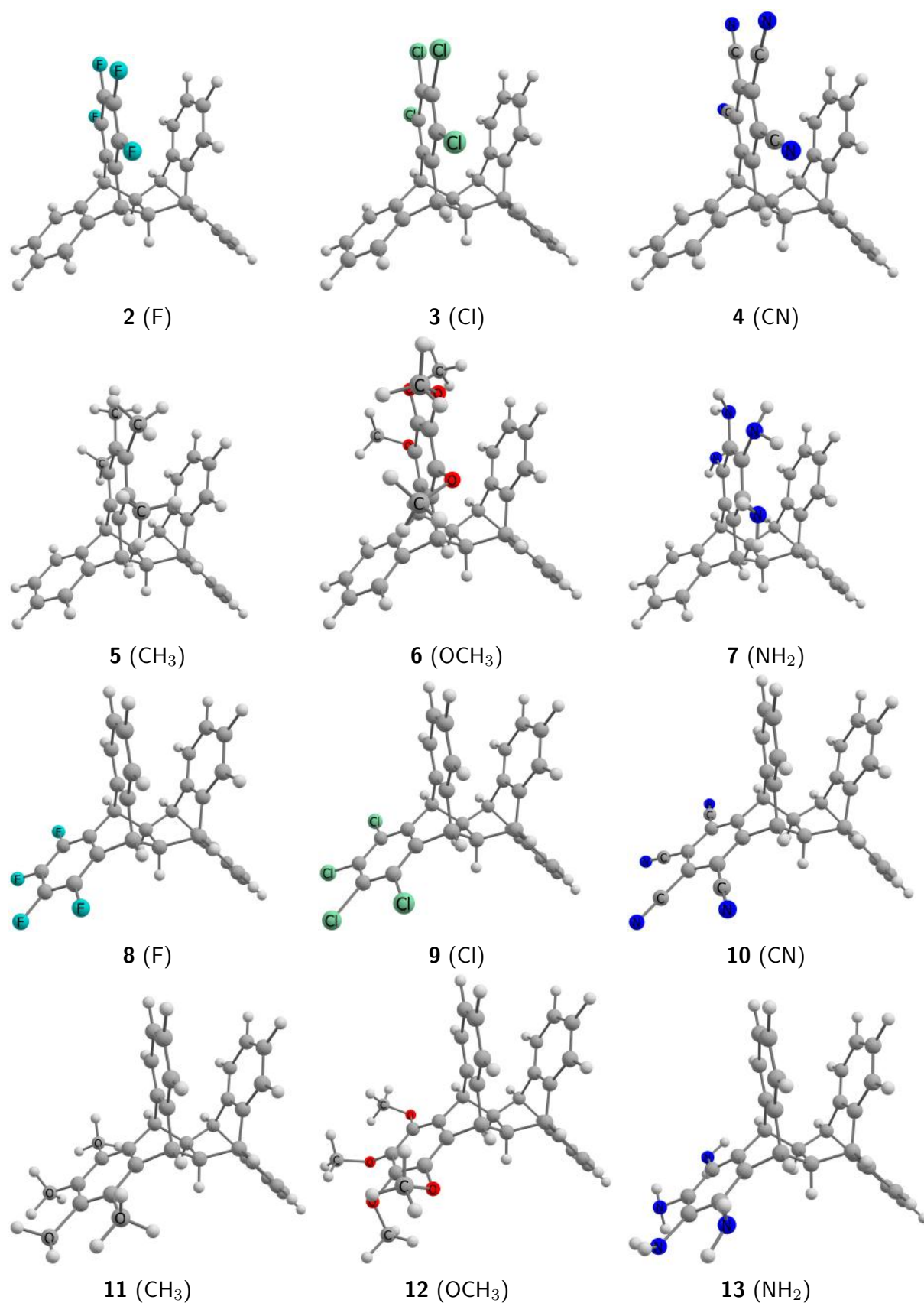


Figura 28: Janusenos estudados nesse trabalho, os janusenos de **2** a **7** são substituídos no anel facial e os janusenos de **8** a **13** são substituídos no anel lateral. Entre parênteses está indicado o substituinte do januseno.

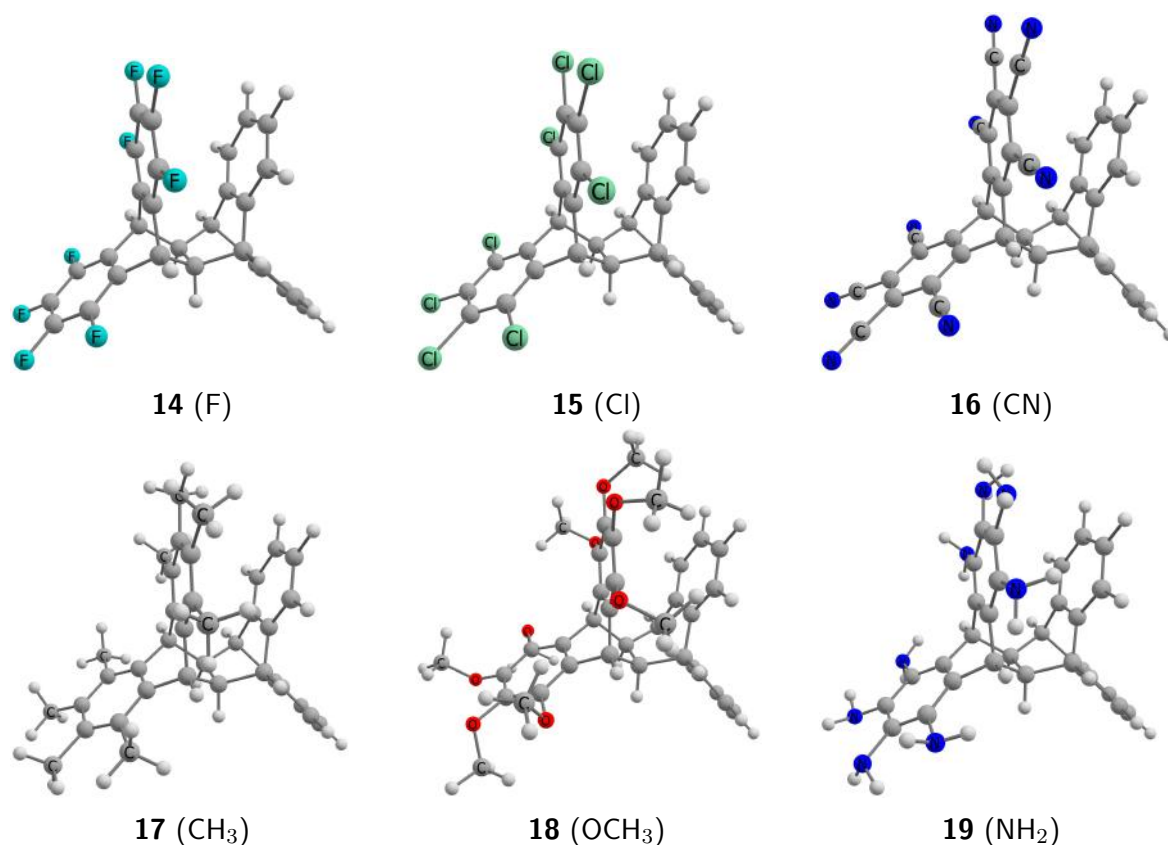


Figura 29: Janusenos estudados nesse trabalho, os janusenos de **14** a **19** são substituídos nos anéis faciais e laterais simultaneamente. Entre parênteses está indicado o substituinte do januseno.

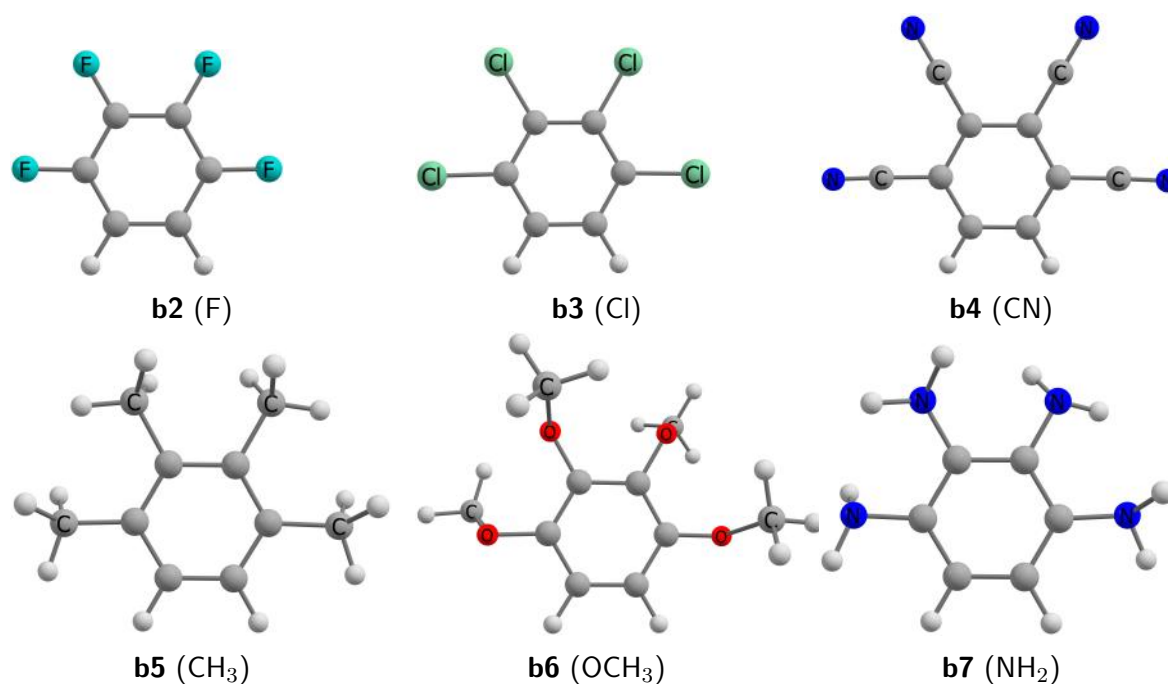


Figura 30: Derivados de benzeno estudados nesse trabalho. Entre parênteses está indicado o substituinte do derivado de benzeno.

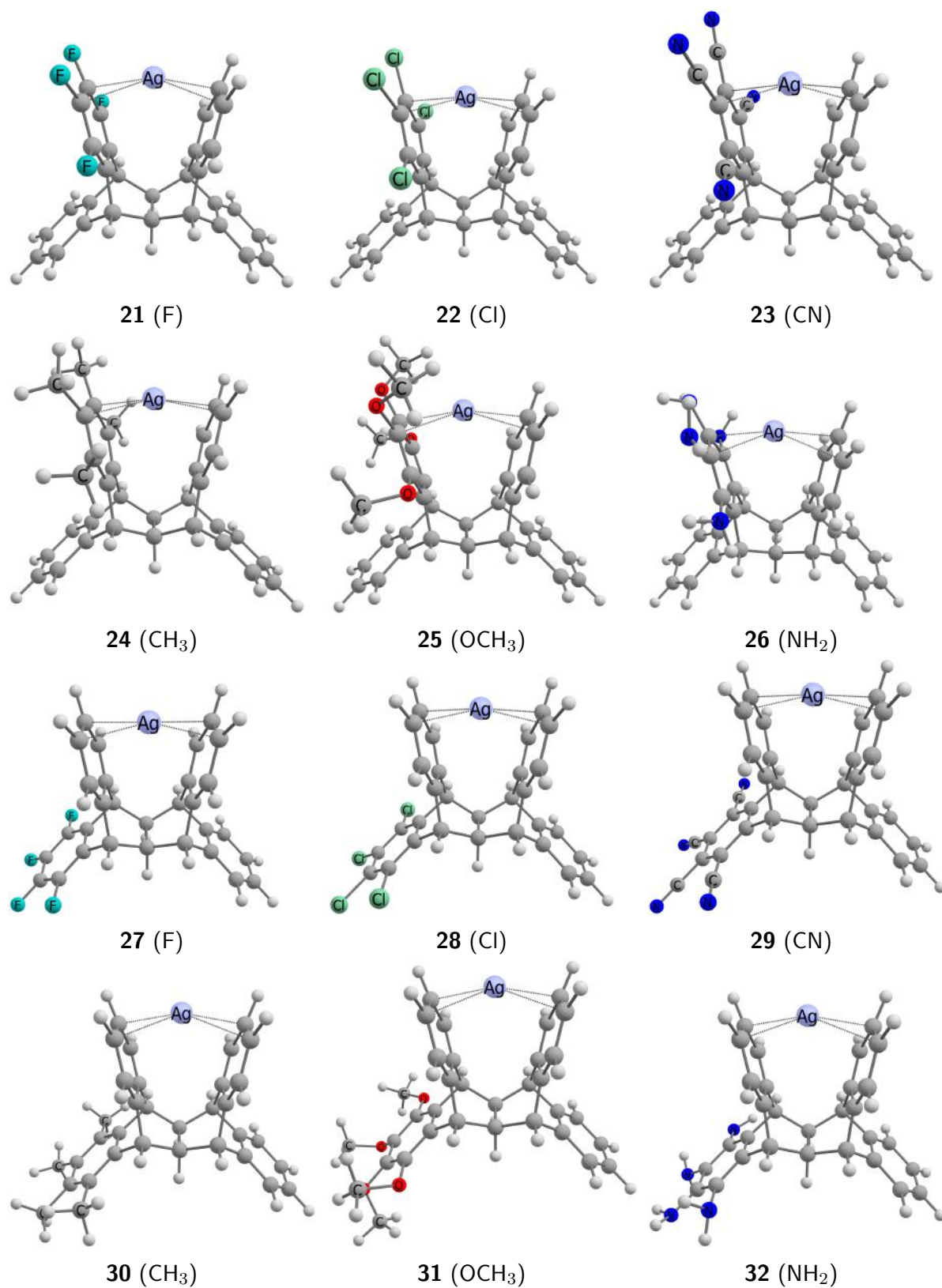


Figura 31: Complexos estudados nesse trabalho, os janusenos dos complexos **21** a **26** são substituídos no anel facial e os janusenos dos complexo **27** a **32** são substituídos no anel lateral. Entre parênteses está indicado o substituinte do januseno.

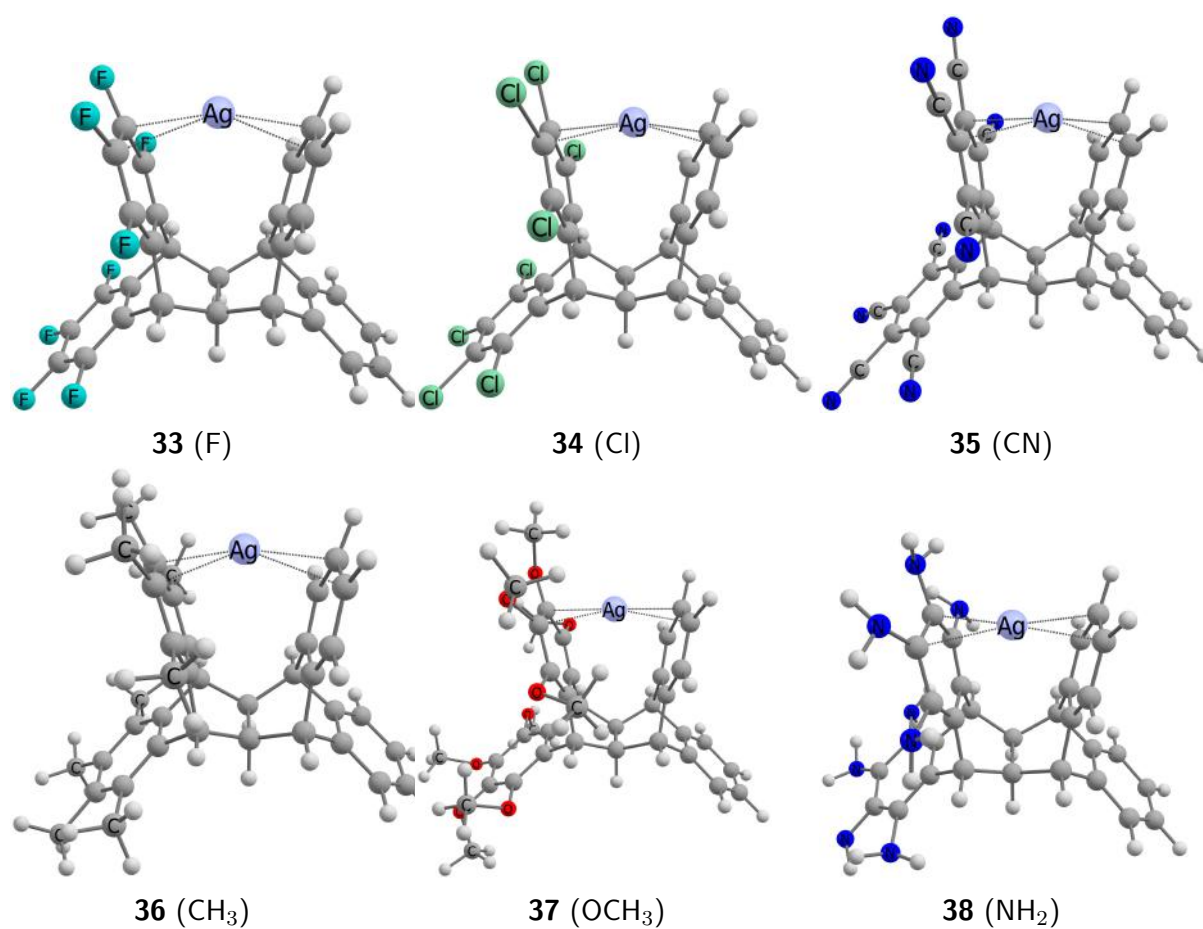


Figura 32: Complexos estudados nesse trabalho, os janusenos dos complexos **33** a **38** são substituídos nos anéis faciais e laterais simultaneamente. Entre parênteses está indicado o substituinte do januseno.